



POLITECHNIKA
GDAŃSKA

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

dr inż. Beata Bochentyn

AUTOREFERAT

Tlenkowe materiały funkcjonalne do ogniw
paliwowych i urządzeń termoelektrycznych

Gdańsk 2019

BBoch

Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	2
2. Wykształcenie, posiadane dyplomy i stopnie naukowe.....	2
3. Zatrudnienie.....	2
4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego.....	2
A. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	3
B. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe.....	3
C. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	4
C.1. Wprowadzenie.....	4
C.2. Opis osiągnięcia na tle aktualnego stanu wiedzy.....	7
a) Anodowe materiały katalityczne do tlenkowych ogniw paliwowych zasilanych biogazem.....	8
b) Materiały termoelektryczne.....	18
C.3. Podsumowanie najważniejszych wniosków.....	27
C.4. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć z dorobku habilitacyjnego oraz dalsze plany badawcze.....	29
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	30
A. Okres przed uzyskaniem stopnia doktora.....	30
B. Okres po uzyskaniu stopnia doktora.....	31
6. Dane bibliometryczne.....	33
7. Bibliografia	33
8. Wykaz skrótów	34

1. Imię i nazwisko

Beata Bochentyn

Nazwisko panieńskie: Riegel

2. Wykształcenie, posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2004 – 2009 Jednolite studia magisterskie na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, kierunek: Fizyka Techniczna, specjalność: informatyka stosowana

- Tytuł pracy magisterskiej: *Badanie tytanianu strontu domieszkowanego niobem pod względem możliwości wykorzystania jako materiał na anodę ogniw paliwowych typu SOFC*
- Promotor: prof. dr hab. inż. Bogusław Kusz, prof. zw. PG
- Data obrony: 16 lipca 2009r. (z wyróżnieniem)
- Uzyskano tytuł zawodowy magistra inżyniera w zakresie fizyki technicznej

2009 - 2013 Studium Doktoranckie Fizyki przy Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, specjalność: fizyka ciała stałego;

- Tytuł rozprawy doktorskiej: *Właściwości strukturalne i transportowe kompozytów tytanianu strontu z tlenkami przewodzącymi jonowo*
- Promotor: prof. dr hab. inż. Bogusław Kusz, prof. zw. PG
- Data nadania stopnia: 19 kwietnia 2013r.
- Uzyskano stopień naukowy doktora nauk fizycznych

3. Zatrudnienie

2009 – 2011 Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, asystent

2011 – 2012 Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, wykładowca

od VI 2013 Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, adiunkt

(W okresach od października 2010 r. do marca 2011 r. oraz od lipca 2013 r. do lipca 2014 r. przerwy w aktywności zawodowej związane z urlopami macierzyńskimi.)

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę wniosku habilitacyjnego

(wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789))

Do oceny wniosku habilitacyjnego zgłaszam 9 powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach z listy Journal Citation Reports (JCR).

A. Tytuł osiągnięcia naukowego:

„Tlenkowe materiały funkcjonalne do ogniw paliwowych i urządzeń termoelektrycznych”

B. Wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

	Publikacja	Udział własny %	IF wg. bazy JCR	
			z roku wydania	5-cio letni
H1	D.Szymczewska, J.Karczewski, B.Bochentyn* , A.Chrzan, M.Gazda, P.Jasiński, <i>Investigation of catalytic layers on anode for solid oxide fuel cells operating with synthetic biogas</i> , Solid State Ionics 271 (2015) 109–115	50	2,38	2,607
H2	B.Bochentyn* , D.Szymczewska, T.Miruszewski, S.-F.Wang, P.Jasiński, <i>The influence of synthesis method on the microstructure and catalytic performance of $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ in synthetic biogas operated solid oxide fuel cells</i> , Materials Research Bulletin 100 (2018) 49-55	70	2,873	2,527
H3	B.Bochentyn* , M.Chlipała, M.Gazda, S.-F.Wang, P.Jasiński, <i>Copper and cobalt co-doped ceria as an anode catalyst for DIR-SOFCs fueled by biogas</i> , Solid State Ionics 330 (2019) 47–53	70	2,751	2,607
H4	M.Chlipała, P.Błaszczak, S.-F.Wang, P.Jasiński, B.Bochentyn* , <i>In situ study of a composition of outlet gases from biogas fuelled Solid Oxide Fuel Cell performed by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> , International Journal of Hydrogen Energy 2019, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.243	70	4,229	4,064
H5	B.Bochentyn* , A.Warych, N.Szreder, A.Mielewczyk-Gryń, J.Karczewski, M.Przeźniak-Welenc, M.Gazda, B.Kusz, <i>Characterization of structural, thermal and mechanical properties of bismuth silicate glasses</i> , Journal of Non-Crystalline Solids 439 (2016) 51-56	65	2,124	2,202
H6	B.Bochentyn* , J.Karczewski, T.Miruszewski, B.Kusz, <i>Structure and thermoelectric properties of Bi-Te alloys obtained by novel method of oxide substrates reduction</i> , Journal of Alloys and Compounds 646 (2015) 1124-1132	50	3,014	3,315
H7	B.Bochentyn* , J.Karczewski, T.Miruszewski, B.Kusz, <i>Thermoelectric properties of bismuth-antimony-telluride alloys obtained by reduction of oxide reagents</i> , Materials Chemistry and Physics 177 (2016) 353-359	50	2,084	2,296
H8	B.Kusz, T.Miruszewski, B.Bochentyn* , M.Łapiński, J.Karczewski, <i>Structure and thermoelectric properties of Te/Ag/Ge/Sb (TAGS) materials obtained by reduction of melted oxide substrates</i> , Journal of Electronic Materials 45 (2016) 1085–1093	40	1,579	1,566
H9	B.Bochentyn* , J.Karczewski, T.Miruszewski, B.Kusz, <i>Novel method of metal – oxide glass composite fabrication for use in thermoelectric devices</i> , Materials Research Bulletin 76 (2016) 195-204	50	2,446	2,527
SUMARYCZNIE			23,48	23,71

C. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

C.1. Wprowadzenie

Nieustannie wzrastające światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną wymusza prowadzenie badań mających na celu optymalizację oraz poprawę parametrów pracy urządzeń służących do generowania, przetwarzania i magazynowania tej formy energii. Wśród fundamentalnych problemów, jakie należy rozwiązać, znajdują się brak długoterminowej stabilności systemów oraz wysokie koszty materiałów konstrukcyjnych. Napędza to liczne badania w zakresie poszukiwania nowych lub modyfikacji istniejących już materiałów po to, by zmniejszyć cenę urządzeń oraz wydłużyć czas ich bezawaryjnej, stabilnej pracy.

Jednym z przykładów systemów do konwersji energii są ogniwa paliwowe, które przetwarzają energię chemiczną paliwa i utleniacza bezpośrednio w energię elektryczną. Wśród różnych typów ogniw szczególnym zainteresowaniem cieszą się tlenkowe ogniwa paliwowe (ang. *Solid Oxide Fuel Cells*, SOFC) pracujące w zakresie stosunkowo wysokich temperatur (średnio 750°C), ale wykazujące bardzo dużą sprawność. Na przykład, w układach sprzężonych z turbiną gazową zasilaną energią gazów resztkowych oraz z dodatkowym wykorzystaniem ciepła odpadowego sięga ona nawet 85%. Komercyjnie stosowane ogniwa zawierające anodę w postaci tzw. cermetu niklowego Ni-YSZ są zoptymalizowane do pracy z wodorem jako paliwem. Ponieważ wodór jest gazem trudnym do transportu, magazynowania i używania, bardzo ciekawą i wartą rozwijania możliwością jest opracowanie ogniw wykorzystujących paliwa takie jak np. metan, gaz ziemny lub biogaz. Biogaz jest produktem beztlenowej fermentacji materii pochodzenia organicznego i składa się głównie z metanu (40–65%), dwutlenku węgla (30–40%) oraz śladowych ilości azotu, wodoru, siarkowodoru i tlenu. Jednakże zasilanie ogniwa biogazem powoduje powstanie problemu osadzania węgla na anodzie Ni-YSZ i zatrutowania związkami siarki obecnymi w paliwie. To z kolei ogranicza tzw. granicę trzech faz (ang. *Triple Phase Boundary*, TPB), na której zachodzi elektrochemiczne utlenianie paliwa i dalej przekłada się na obniżenie wydajności pracy ogniwa. Zjawisko osadzania węgla na anodzie Ni-YSZ wynika głównie z wysokiej aktywności niklu do zrywania wiązań C-H oraz formowania wiązań C-C [1].

Zastosowanie biogazu do zasilania tlenkowych ogniw paliwowych doskonale wpisuje się w koncepcję energetyki rozproszonej, gdyż ogniwa te mogłyby stanowić stacjonarne źródła mocy przy wysypiskach śmieci, gospodarstwach rolnych itd. Jednakże obecnie koszt inwestycyjny związany z instalacją systemu oraz problem degradacji ogniwa pod wpływem osadzania węgla i zatrutowania siarką obecną w biogazie ograniczają zastosowanie tych urządzeń na szeroką skalę. Konieczne jest zatem poszukiwanie rozwiązań eliminujących, albo chociaż minimalizujących te negatywne zjawiska.

Aby biogaz był paliwem użytecznym dla ogniwa paliwowego, musi dojść do jego przetworzenia w wodór, czyli tzw. reformingu. Możliwy jest reforming zewnętrzny w oddzielnej instalacji, jednak wysokie koszty systemu oraz zapotrzebowanie na dodatkową przestrzeń zniechęcają do jego prowadzenia. Z drugiej strony, z uwagi na stosunkowo wysoki zakres temperatury pracy tlenkowych ogniw paliwowych, możliwe jest przeprowadzenie tzw. bezpośredniego reformingu wewnętrznego (ang. *Direct Internal Reforming*, DIR), czyli zachodzącego bezpośrednio w komorze ogniwa paliwowego. Jeśli weźmiemy pod uwagę dwa główne składniki biogazu (metan i dwutlenek węgla), to reforming wewnętrzny będzie przebiegał zgodnie z reakcjami:

(1)	Suchy reforming	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta H_{298}^0 = 247 \text{ kJmol}^{-1}$
(2)	Reakcja konwersji gazu syntezowego	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298}^0 = 41 \text{ kJmol}^{-1}$
(3)	Redukcja ditlenku węgla (metanizacja)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298}^0 = -165 \text{ kJmol}^{-1}$
(4)	Reforming parowy metanu	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\Delta H_{298}^0 = 206 \text{ kJmol}^{-1}$
(5)	Piroliza metanu	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{\text{solid}} + 2\text{H}_2$	$\Delta H_{298}^0 = 75 \text{ kJmol}^{-1}$
(6)	Reakcja Boudouarda	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C}_{\text{solid}} + \text{CO}_2$	$\Delta H_{298}^0 = -173 \text{ kJmol}^{-1}$
(7)	Redukcja tlenku węgla	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{\text{solid}} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298}^0 = -131 \text{ kJmol}^{-1}$
(8)	Elektrochemiczne utlenianie H_2	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\Delta H_{298}^0 = -242 \text{ kJmol}^{-1}$
(9)	Elektrochemiczne utlenianie CO	$\text{CO} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\Delta H_{298}^0 = -283 \text{ kJmol}^{-1}$
(10)	Elektrochemiczne utlenianie CH_4	$\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO} + 2\text{e}^-$	$\Delta H_{298}^0 = -37 \text{ kJmol}^{-1}$
(11)	Elektrochemiczne utlenianie węgla cząsteczkowego	$\text{C}_{\text{solid}} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$	$\Delta H_{298}^0 = -110 \text{ kJmol}^{-1}$

Pierwszych siedem reakcji to reakcje chemiczne, a pozostałe cztery to reakcje elektrochemiczne. Procesami najbardziej obniżającymi efektywność pracy ogniwa są piroliza metanu (5), reakcja Boudouarda (6) i redukcja tlenku węgla (7), gdyż prowadzą one do powstania węgla cząsteczkowego, który może osadzać się na anodzie (zapychanie porów, ograniczona dyfuzja gazu, skracanie granicy trzech faz, blokowanie centrów katalitycznych). Mechanizm osadzania węgla na anodzie cermetowej podzielić można na następujące etapy: osadzanie węgla na powierzchni ziarna metalu, rozpuszczenie węgla w ziarnie metalu i wytrącanie się włókien węglowych na powierzchni ziarna metalu [2,5]. Włókno powstałe w wyniku tej reakcji nie tylko pokrywa ziarno metalu, ale również staje się jego częścią. Proces zachodzi wtedy, kiedy szybkość tworzenia się włókien węglowych jest większa, niż szybkość formowania tlenku węgla lub metanu z węgla cząsteczkowego. Ponadto węgiel może również osadzać się w postaci węglików [3]. W celu ograniczenia zjawiska osadzania się węgla można przeprowadzić rozcieńczanie paliwa parą wodną (co wywołuje spadek gęstości prądu i wydajności ogniwa [4]), pompować jony przez elektrolit dzięki zewnętrznej polaryzacji i wspomagać tym samym reakcję elektrochemicznego utleniania węgla cząsteczkowego (11) albo dokonać zmiany składu chemicznego samej anody (np. poprzez zastąpienie niklu mniej reaktywnymi pierwiastkami, takimi jak: żelazo, miedź czy złoto [5,6] lub modyfikację cermetu niklowego np. tlenkiem ceru). Tlenek ceru CeO_2 jest dobrym mieszanym przewodnikiem jonowo – elektronowym (z ang. *Mixed Ionic-Electronic Conductor*, *MIEC*). Charakteryzuje się on wysoką ruchliwością jonów tlenowych oraz posiada zdolność do odstępstwa od stechiometrii tlenu w szerokim zakresie wartości δ , co może skutkować wysoką koncentracją tych jonów w materiale. Jednocześnie, w warunkach redukujących część jonów ceru zmienia stopień utlenienia z Ce^{4+} na Ce^{3+} , co w odpowiednio wysokiej temperaturze prowadzi do obecności quasiswobodnych elektronów, nadając w ten sposób tlenkowi ceru właściwości półprzewodnikowe typu n. Ponadto tlenek ceru wykazuje zdolność magazynowania dużej ilości tlenu w strukturze (ang. *Oxygen Storage Capacity*, *OSC*), co w połączeniu z dużą ruchliwością jonów wspomaga proces usuwania węgla powstającego w trakcie utleniania węglowodorów [7] oraz może zwiększać wydajność pracy anody poprzez przyspieszenie procesu wymiany ładunku na granicy trzech faz [8].

Inny ciekawy, alternatywny materiał anodowy stanowi domieszkowany tytanian strontu. Związek ten jest stabilny strukturalnie w szerokim zakresie temperatur (25–1400°C) i ciśnień parcjalnych tlenu ($1\text{--}10^{-20}$ atm) [9] oraz posiada współczynnik rozszerzalności termicznej (ang. *Thermal Expansion Coefficient*, *TEC*) zbliżony do typowego materiału elektrolitu YSZ [10]. Ponadto wprowadzenie domieszki donorowej takiej jak itr wymusza generację defektów zapewniających zachowanie warunku elektroobojętności i tym samym zwiększa przewodność elektryczną. Z kolei

domieszkowanie akceptorowe, np. kobaltem, manganem lub żelazem prowadzi do wzrostu koncentracji wakansów tlenowych [11] i może korzystanie wpływać na zdolność utleniania paliwa przez ten materiał anodowy. Znajduje to potwierdzenie m.in. w doniesieniach literaturowych [12], zgodnie z którymi opór polaryzacyjny ogniwa SOFC z anodą $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Fe}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_{3-\delta}$ jest porównywalny z tradycyjnym ogniwem z Ni-YSZ. Warto jednak podkreślić, że większość badań tytanianu strontu domieszkowanego itrem i żelazem prowadzona jest w warunkach zasilania wodorem. Jedynie nieliczne prace [13,14] odnoszą się do zasilania paliwami węglowodorowymi, ale wysoki uzysk wodoru w procesie wewnętrznego reformingu biogazu [14] wskazuje, że materiał ten jest godny uwagi i powinien być dokładniej przebadany.

Podsumowując aktualny stan wiedzy w tematyce bezpośredniego reformingu wewnętrznego biogazu w tlenkowych ogniwach paliwowych można stwierdzić, że nadal poszukuje się sposobów ograniczenia procesu osadzania węgla i zatruwania związkami siarki, głównie za sprawą odpowiednio dobranych materiałów i metod modyfikacji anody. W związku z tym podjęte przeze mnie eksperymenty w zakresie wytwarzania i analizy tlenkowych materiałów katalitycznych do ogniw DIR-SOFC wpisują się w aktualny trend współczesnych badań naukowych.

Drugi ważny nurt badań nad przetwarzaniem energii stanowią generatory (ogniwa) termoelektryczne służące do wytwarzania energii elektrycznej z wykorzystaniem zjawiska Seebecka. Jeśli złącze dwóch odpowiednio dobranych materiałów umieszczone zostanie w gradiencie temperatur, to na skutek dyfuzji nośników ładunku z gorącej części złącza do zimnej wytworzona zostanie różnica potencjałów (U). W związku z tym generatory termoelektryczne używane są do produkcji energii elektrycznej głównie z ciepła odpadowego powstającego w procesach przemysłowych, samochodach czy gospodarstwach domowych oraz znajdują zastosowanie np. w termostatach czy detektorach podczerwieni. Z kolei ogniwa Peltiera, bazujące na zjawisku odwrotnym (zmiana temperatury dzięki przepływowi prądu elektrycznego), służą do chłodzenia/ogrzewania głównie urządzeń przenośnych, takich jak lodówki turystyczne, komputery, klimatyzatory itp. Jako, że urządzenia termoelektryczne są ciche, przyjazne środowisku, skalowalne i nie posiadają ruchomych części, wiele uwagi poświęca się ostatnio badaniom nad poszukiwaniem nowych, bądź optymalizowaniem znanych już materiałów do generatorów termoelektrycznych. Wśród parametrów umożliwiających porównanie różnych materiałów termoelektrycznych podaje się m.in. tzw. parametr dobroci termoelektrycznej [15] (ang. *figure of merit*):

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_l + \kappa_e}$$

gdzie S – współczynnik Seebecka [V/K], σ – przewodność elektryczna właściwa [S/m], T – temperatura [K], κ_l – składowa sieciowa przewodności cieplnej, κ_e – składowa elektronowa przewodności cieplnej.

Po roku 1995, gdy przekroczono nieosiągalną dotychczas barierę $ZT=1$, obserwuje się znaczący wzrost liczby publikacji w tematyce materiałów termoelektrycznych [16], prezentujących liczne sposoby na zwiększanie tego parametru. Może się to odbyć dzięki zmniejszeniu przewodności cieplnej (κ), głównie jej składowej sieciowej, np. poprzez wprowadzanie defektów, wtrąceń innych faz lub nanostrukturyzację materiału, a w rezultacie bardziej intensywne rozpraszanie fononów. Korzystne jest również zwiększanie przewodności elektrycznej materiału (σ), jednak najczęściej niesie to za sobą również wzrost składowej elektronowej przewodnictwa cieplnego, a tym samym obniżenie ZT. Kolejną modyfikacją jest uzyskanie jak najwyższego współczynnika Seebecka (S), np. w drodze domieszkowania, skutkującego wzrostem ruchliwości nośników lub gęstości stanów. Współczynnik Seebecka ma znacznie wyższą wartość dla izolatorów lub półprzewodników niż dla metali, co jest między innymi związane z różnicami pomiędzy masami efektywnymi nośników ładunku w tych

Błoch

materiałach. Z drugiej strony, niższa koncentracja nośników ładunku w izolatorach i półprzewodnikach wywołuje niższą przewodność elektryczną. W związku z tym konieczne jest znalezienie kompromisu pomiędzy masą efektywną i ruchliwością dominujących nośników ładunku. Slack określił tego typu optymalny materiał jako półprzewodnik o wąskiej przerwie energetycznej i dużej ruchliwości nośników ładunku [15]. Z drugiej strony preferowane jest również, aby materiał posiadał jak najniższą przewodność cieplną, determinowaną przez średnią drogę swobodną dla fononów, co z kolei zapewniają izolatory lub materiały o odpowiednio dobranej strukturze. Podsumowując te wymagania, Slack określił idealny materiał termoelektryczny jako szkło fononowe/kryształ elektronowy (ang. *phonon-glass/electron-crystal*, PGEC) [17], co stanowi punkt odniesienia dla wszystkich badaczy zajmujących się poszukiwaniem lub optymalizowaniem materiałów termoelektrycznych. W tym celu poszukuje się nowych lub optymalizuje metody wytwarzania znanych już materiałów po to, aby produkt jak najlepiej spełniał wymagania stawiane idealnym materiałom termoelektrycznym i w konsekwencji posiadał jak najwyższe ZT w określonym zakresie temperatur. Fakt ten umiejscawia prowadzone przeze mnie prace dotyczące materiałów termoelektrycznych wytwarzanych metodą redukcji stopionych reagentów tlenkowych w ważnym i bardzo aktualnym nurcie badawczym z zakresu fizyki materiałów.

Tym samym moje badania dotyczące tematyki tlenkowych materiałów termoelektrycznych oraz warstw funkcjonalnych do ogniw paliwowych odpowiadają na aktualną potrzebę poszukiwania tanich, wydajnych i stabilnych w czasie materiałów do współczesnych urządzeń do przetwarzania energii.

C.2. Opis osiągnięcia na tle aktualnego stanu wiedzy

Moja praca naukowa zapoczątkowana już na studiach, a potem kontynuowana w trakcie doktoratu, była nierozdzielnie związana z tematyką ceramicznych i amorficznych materiałów tlenkowych do zastosowań w urządzeniach do magazynowania i przetwarzania energii elektrycznej. W pracy doktorskiej badałam kompozyty tytanianu strontu domieszkowanego niobem (STNb) z tlenkiem ceru ($\text{CeO}_{2-\delta}$) lub tlenkiem cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru (YSZ). Związki te były przeze mnie testowane jako potencjalne materiały anodowe, które miałyby stanowić alternatywę dla komercyjnie stosowanego cermetu niklowego w warunkach zasilania ogniwa wodorem. Stwierdziłam, że STNb-YSZ dodatkowo nasączony nikiem jest atrakcyjnym materiałem anodowym, charakteryzującym się stabilnością strukturalną i chemiczną oraz prezentującym parametry elektryczne porównywalne do Ni-YSZ.

Główny nurt prowadzonych przeze mnie prac po doktoracie był determinowany tematyką projektów badawczych, które realizowałam. W związku z tym mój dorobek naukowy układa się dwutorowo. Badania w nurcie anodowych materiałów katalitycznych do tlenkowych ogniw paliwowych zasilanych biogazem zapoczątkowałam współpracując z prof. dr hab. inż. Piotrem Jasińskim w projekcie pt. „Tlenkowe ogniwa paliwowe zasilane biogazem” (nr WFOŚ/D/201/174/2011) finansowanym przez Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Gdańsku. Następnie rozwinęłam je i w chwili obecnej kontynuuję w ramach projektu SONATA finansowanego przez NCN pt. „Anodowe materiały katalityczne dla tlenkowych ogniw paliwowych bezpośrednio zasilanych biogazem (DIR-SOFCs)” (nr 2017/26/D/ST8/00822), którego jestem pomysłodawcą i kierownikiem. Z kolei badania z zakresu materiałów termoelektrycznych wykonywałam współpracując z prof. dr hab. inż. Bogusławem Kuszem w dwóch projektach badawczych OPUS finansowanych przez NCN: „Wpływ procesu krystalizacji na strukturę i właściwości elektryczne szkielek tlenkowych z grupy

(Pb,Bi)-(Si,Ge,P)-O" (nr 2012/05/B/ST3/02816) i „Zbadanie procesu redukcji w wodorze wieloskładnikowych materiałów tlenkowych oraz synteza materiałów termoelektrycznych w drodze redukcji materiałów tlenkowych" (nr 2016/21/B/ST8/03193).

W celu ułatwienia prezentacji zgłaszanego do oceny dorobku w zakresie tlenkowych materiałów funkcjonalnych, opis poszczególnych zagadnień podzielę na dwa podrozdziały: a) Anodowe materiały katalityczne do tlenkowych ogniw paliwowych zasilanych biogazem oraz b) Materiały termoelektryczne.

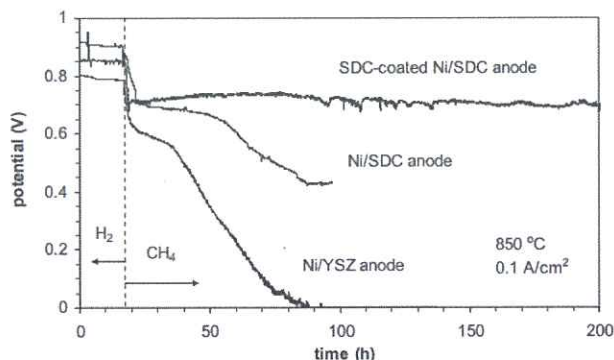
a) Anodowe materiały katalityczne do tlenkowych ogniw paliwowych zasilanych biogazem

Jak już wspomniano we wprowadzeniu do niniejszego autoreferatu, tradycyjne tlenkowe ogniwa paliwowe z anodą Ni-YSZ wykazują bardzo atrakcyjne parametry pracy w warunkach zasilania wodorem. Jednakże zmiana paliwa np. na węglowodory lub inne bardziej złożone mieszanki gazów wymaga przeprowadzenia reformingu paliwa, a to z kolei wywołuje m.in. problem osadzania się węgla na anodzie. Konieczność rozpoznania czynników warunkujących to zjawisko oraz ograniczenia go napędza prace licznych zespołów naukowych na całym świecie.

Przykładowo, Yun i współpracownicy wykazali bardzo korzystny wpływ tlenku ceru domieszkowanego samarem (SDC) na wewnętrzny reforming metanu w SOFC [18]. Na podstawie badań długoterminowej stabilności ogniw (Rys. 1) zaobserwowali, że ogniwo z tradycyjną anodą Ni-YSZ zasilane bezpośrednio metanem degradowało w ciągu niespełna 90h, co objawiało się napięciem spoczynkowym ogniwa równym 0. W tych samych warunkach w ogniwie z alternatywną anodą Ni-SDC w ciągu 90h spadek napięcia sięgał zaledwie 35%, a gdy ziarna tej alternatywnej anody były dodatkowo nasączone nanokrystalicznym SDC, to ogniwo pozostawało stabilne podczas całego czasu pomiaru (200 h). Z kolei Patel i współpracownicy wykazali [19], że wprowadzenie dodatkowo CeO_2 do struktury anody Ni-YSZ znacząco ograniczyło osadzanie węgla w warunkach reformingu parowego n-butanu, co wizualnie zaprezentowano na Rys.2.



Rys.2: Zdjęcia anod po reformingu parowym n-butanu: Ni-YSZ (po 20h) oraz Ni-CeO₂-YSZ (po 45h) [19].

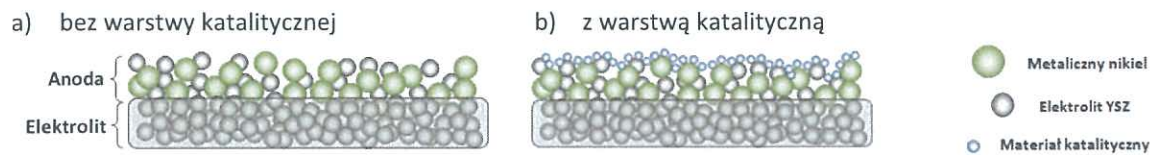


Rys.1: Porównanie wydajności ogniw zasilanych metanem w temp. 850 °C przy stałej gęstości prądu 0.1 A/cm² w przypadku zastosowania anod: Ni-YSZ, Ni-SDC i Ni-SDC nasączonej dodatkowo SDC [18].

Wyniki te skłoniły mnie do podjęcia prób zastosowania związków tlenku ceru z różnymi domieszkami oraz innych materiałów tlenkowych jako potencjalnych materiałów katalitycznych do wewnętrznego reformingu biogazu, a nie tylko czystego metanu.

Najczęściej materiały katalityczne opisywane w literaturze zastępują tradycyjną anodę Ni-YSZ albo są nasączone do wnętrza tej anody. Koncepcja realizowanych przeze mnie badań polega na pokrywaniu anody Ni-YSZ cienką, porowatą warstwą powierzchniową materiału katalitycznego, jak to przedstawiono na Rys.3b.

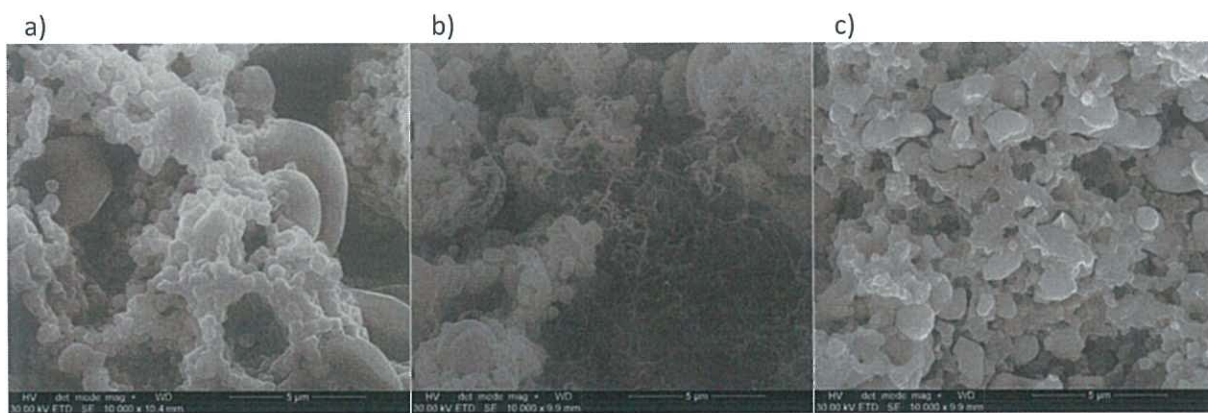
Boh



Rys.3: a) Schemat typowego półogniwa SOFC i b) półogniwa z naniesioną powierzchniową warstwą materiału katalitycznego (b).

Warstwa ta ma za zadanie prowadzić reakcje reformingu biogazu po to, żeby do anody docierało już przetworzone paliwo zawierające H_2 i CO , jak również chronić właściwą warstwę anody przed osadzaniem węgla i wynikającym z tego zatykaniem porów i dezaktywacją centrów katalitycznych niklu odpowiedzialnych za elektrochemiczne utlenianie paliwa.

W celu realizacji przyjętych zamierzeń we współpracy z prof. dr hab. inż. Piotrem Jasińskim zaplanowałam i poprowadziłam eksperyment mający na celu sprawdzenie wpływu anodowych warstw w postaci spinelu $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$, perowskitu $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (dalej YSTF) oraz kompozytu $CuO-CeO_2$ na bezpośredni, wewnętrzny reforming biogazu syntetycznego będącego mieszaniną metanu i dwutlenku węgla w proporcjach 3:2. Uzyskane wyniki badań opisałam w publikacji [H1] z cyklu habilitacyjnego. W czasie pracy ogniwa w trybie ciągłym analizowano gęstość prądu generowanego przez ogniwo oraz dodatkowo przed i po tygodniu zasilania ogniwa biogazem (168 h) przeprowadzono analizę strukturalną (XRD, SEM). Na przykładzie zdjęć SEM warstwy $CuO-CeO_2$ wykazano, że po pracy w biogazie porowatość i rozmiar ziaren materiału warstwy pozostają niezmiennione, jednak w przestrzeniach między tymi ziarnami można zaobserwować występowanie włóknistych struktur węglowych (Rys.4b). Koreluje się to z wynikami analizy XRD, która wykazała, że po pracy w biogazie na dyfraktogramie tej warstwy występuje wyraźny refleks charakterystyczny dla grafitu, zaś niska intensywność pozostałych refleksów charakterystycznych dla grafitu wskazuje na zorientowanie się wydłużonych nanowłókien węglowych wzdłuż jednego, preferowanego kierunku. Z kolei zdjęcie SEM wnętrza anody Ni-YSZ pokrytej warstwą katalityczną (Rys.4c) potwierdza, że w anodzie nie osadziły się żadne formy węgla. Analogiczne obserwacje poczyniono dla warstwy $Cu_{1.3}Mn_{1.7}O_4$.

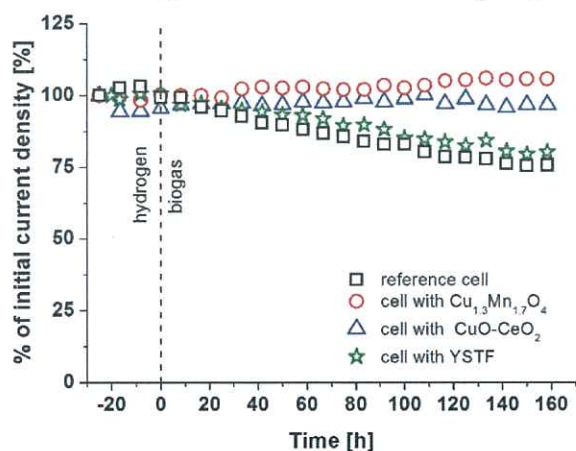


Rys. 4: Obrazy SEM: a) warstwy $CuO-CeO_2$ przed pracą w biogazie, b) warstwy $CuO-CeO_2$ po pracy w biogazie, c) anody Ni-YSZ pod warstwą $CuO-CeO_2$ po pracy w biogazie [H1].

Węgiel powstający na skutek reformingu biogazu na katalizatorach metalicznych (np. Ni) może osadzać się w postaci krystalicznego grafitu, węgla amorficznego lub włókien [20]. To, jaka forma powstanie, zależy głównie od szybkości dyfuzji węgla atomowego do cząstek metalu i może być regulowane składem i strukturą materiału katalizatora. Jeśli np. szybkość dyfuzji węgla do cząstek katalizatora jest mniejsza niż szybkość formowania struktur węglowych na powierzchni tych ziaren, to mogą one zostać „zamknięte” (szczelnie otoczone) przez węgiel zamiast np. stworzyć nanowłókna węglowe w

sąsiedztwie metalu. Proces „zamykania” ziaren katalizatora jest zdecydowanie niepożądany, ponieważ blokuje centra aktywne odpowiedzialne za prowadzenie procesu reformingu, w przeciwieństwie do procesu formowania się włókien, które nie ograniczają zdolności katalitycznych samego metalu. W związku z tym osadzanie się włókien węglowych widocznych na Rys.4b jest nieszkodliwe tak długo, dopóki nie zatkają one porów materiału i nie ograniczą dyfuzji gazów do i z anody. Co więcej, anoda Ni-YSZ znajdująca się pod warstwą jest wolna od węgla (Rys.4c), więc bez ograniczeń może ona prowadzić elektrochemiczne utlenianie paliwa.

Porównanie długoterminowej stabilności elektrycznej ogniwa referencyjnego (bez warstwy) oraz trzech ogniów z warstwami katalitycznymi przedstawiono na Rys.5 [H1]. Wskazuje on, że po



Rys.5: Porównanie względnej gęstości prądu ogniów SOFC z naniesionymi warstwami katalitycznymi oraz ogniwa referencyjnego bez warstwy [H1].

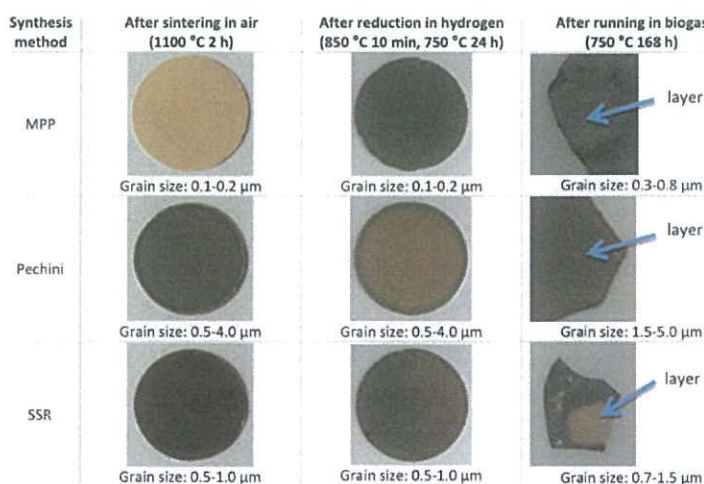
zmianie paliwa z wodoru na biogaz gęstość prądu ogniwa referencyjnego (bez warstwy) oraz ogniwa z warstwą $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ spada w czasie o ok. 25%. Degradację tę zaobserwowano również na wykresach prądowo-napięciowych, zarówno w odniesieniu do maksymalnej gęstości mocy, jak i napięcia otwartego obwodu. Z kolei dla ogniów z warstwami CuO-CeO_2 i $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ zarówno maksymalna gęstość mocy, napięcie otwartego obwodu, jak i gęstość prądu w czasie pozostają praktycznie stałe, a nawet nieco wzrastają w przypadku $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$. Stwierdzono, że ów wzrost może wynikać z osadzania się węgla na warstwie $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ w dużo większej ilości niż dla pozostałych warstw i tym samym może on

poprawiać kontakt elektryczny. Zjawisko to może być potencjalnie korzystne, jednak tylko do czasu, aż węgiel „zapcha” powierzchnię warstwy i ograniczy dyfuzję paliwa. Ponadto na podstawie analizy XRD po pracy w biogazie stwierdzono, że katalizator $\text{Cu}_{1.3}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ ten dekomponuje do tlenku manganu i metalicznej miedzi, która w odpowiednich warunkach może dodatkowo wspomagać osadzanie węgla cząsteczkowego. Z kolei CuO-CeO_2 reaguje w biogazie z itrem z YSZ tworząc dodatkową fazę CuYO_2 . Jedynie warstwa YSTF zachowuje strukturę perowskitu po pracy w biogazie, zmieniając jednak stechiometrię związku na skutek wydzielania się międzymetalicznej fazy Fe_2Ti . Doniesienia literaturowe wskazują [21-22], że związki typu FeTi katalizują metanizację tlenku węgla. Może to sugerować, że w przypadku opisywanej przeze mnie warstwy YSTF wydzielona dodatkowa faza Fe_2Ti zamiast wspomagać reforming metanu i dwutlenku węgla w biogazie, prowadzi do zużywania paliwa CO i H_2 w procesie metanizacji. Hipoteza ta jest zgodna z obserwowanym w czasie spadkiem gęstości prądu oraz brakiem śladów osadzonego węgla, zarówno na dyfraktogramach jak i na zdjęciach SEM.

W celu lepszego poznania mechanizmów rządzących wewnętrznym reformingiem biogazu w YSTF zbadano wpływ metody syntezy, a w konsekwencji rozmiaru ziaren tego związku na uzyskiwane parametry strukturalne, elektryczne i katalityczne. Wyniki opisano w publikacji [H2] z cyklu habilitacyjnego. Wiadomo bowiem, że nie tylko rodzaj domieszki i stechiometria, ale również struktura tytanianu strontu mają kluczowy wpływ na właściwości tego materiału. Lupetin i współpracownicy zaobserwowali [23], że modyfikacja rozmiaru ziaren jest w stanie wywołać tak duże skoki przewodności elektrycznej, że są one równoważne skokom spowodowanym przez zmianę ciśnienia parcjalego tlenu o 12 rzędów wielkości. W związku z tym założyłam, że mikrostruktura może być istotnym czynnikiem wpływającym również na inne parametry fizykochemiczne oraz aktywność katalityczną. W celu

Bach

sprawdzenia tej hipotezy zaplanowałam i poprowadziłam badania służące określeniu wpływu metody wytwarzania i wynikającej z niej różnic w strukturze na właściwości istotne z punktu widzenia wewnętrznego reformingu biogazu na warstwach materiału YSTF osadzonych na anodzie Ni-YSZ. Próbkę $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-6}$ (ilość itru zmniejszono o 1% molowy w celu ograniczenia wydzielania się fazy pirochloru $Y_2Ti_2O_7$) wytworzono trzema metodami: metodą Pechiniego, niskotemperaturową zmodyfikowaną metodą syntezy z prekursorów polimerowych (dalej MPP) oraz metodą syntezy w fazie stałej (dalej SSR) [H2]. Średni rozmiar ziaren z metody MPP wynosił 45 ± 8 nm, z metody Pechiniego

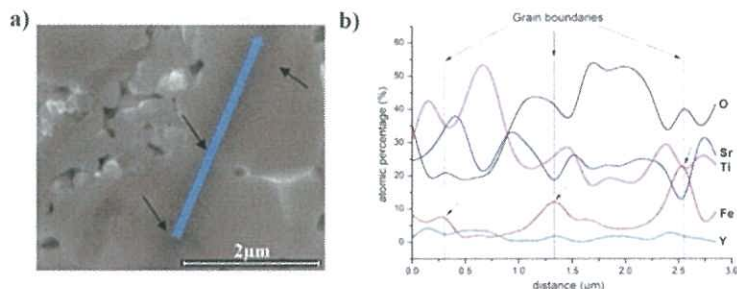


Rys.6: Porównanie kolorów warstw YSTF wytworzonych różnymi metodami syntezy po wygrzewaniu w powietrzu, redukcji w wodorze i pracy w biogazie [H2].

warstwa YSTF_MPP staje się ciemno szara, zaś dwie pozostałe brązowawe. Z kolei po pracy w biogazie warstwa YSTF_MPP pozostaje szaro-czarna, zaś YSTF_Pechini i YSTF_SRR przybiera kolor brązowo-żółty. Różnica barw sugeruje różnice składu lub struktury, których wyjaśnienie przyniosły dalsze badania. Problem ten nie był jak dotąd dyskutowany w literaturze. Zaobserwowano również wyraźnie różną dynamikę rozrostu ziaren w badanych warunkach. Najwolniej rosną ziarna YSTF_SSR, powiększając się tylko kilkakrotnie w trakcie całego eksperymentu (1000°C 2h w powietrzu $\rightarrow$ $850/750^{\circ}\text{C}$ 24h w wodorze $\rightarrow$ 750°C 168h w biogazie). W tych samych warunkach ziarna YSTF_MPP rozrastają się do maksymalnego rozmiaru $0,8 \mu\text{m}$, zaś YSTF_Pechini aż do $5 \mu\text{m}$. Różnice te wynikają z faktu, że proces rozrostu ziaren jest bardzo złożonym zjawiskiem zależnym nie tylko od temperatury i czasu wygrzewania, ale również od rozmiaru startowego ziaren, energii granic międzyziarnowych, energii aktywacji procesu dyfuzji po granicach międzyziarnowych oraz skłonności do segregacji faz [26]. W ogólności ziarna nanometryczne prezentują eksponencjalny rozrost w początkowym etapie wygrzewania, który następnie przyjmuje charakter liniowy [27]. Jednakże w całym zakresie temperatur rozrost ziaren nanometrycznych jest bardziej intensywny niż ziaren mikrometrycznych. Stwierdzenie to dobrze koreluje się z moimi obserwacjami w odniesieniu do próbki YSTF_Pechini, w której tak duże ziarna wynikały z konieczności wygrzania wytworzonego proszku (o początkowym rozmiarze ziaren poniżej 70 nm) w temperaturze 1400°C już na etapie preparatyki w celu uzyskania produktu jednofazowego. Nietypowy natomiast, stosunkowo niewielki rozrost ziaren próbki YSTF_MPP wynika najprawdopodobniej z akumulacji niewielkiej ilości fazy Fe_2O_3 na granicach ziaren. Co prawda nie zaobserwowano jej obecności na dyfraktogramach wytworzonych związków (niewielka ilość, segregacja na granicach ziaren, niska rozdzielczość metody XRD), ale o istnieniu tej fazy można wnioskować na podstawie żółtawego koloru próbki po wygrzewaniu w powietrzu, zmianie barwy na ciemno szary po redukcji w wodorze (redukcja do żelaza metalicznego) oraz obecności fazy Fe na

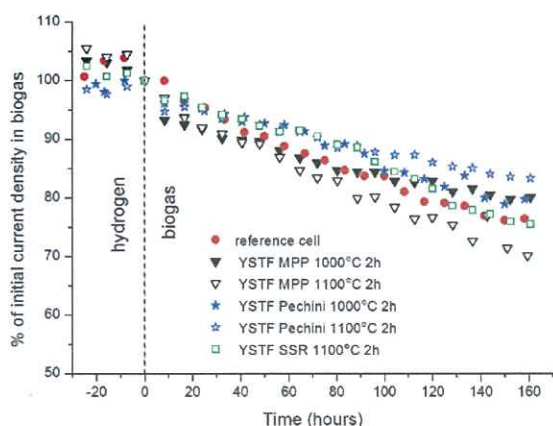
$0,25 \pm 0,30 \mu\text{m}$, zaś z metody SSR $0,30 \pm 0,02 \mu\text{m}$. Wyniki te były zgodne z oczekiwaniami i doniesieniami literaturowymi [24,25]. Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że wszystkie otrzymane produkty są jednofazowe, stabilne i nie reagujące z podłożem anodowym do temperatury 1000°C . Nieoczekiwanie zaobserwowano natomiast różnice w kolorze warstw wytworzonych materiałów (Rys.6). Po wygrzewaniu w powietrzu warstwa YSTF z metody MPP jest żółtawa, podczas gdy dwie pozostałe są ciemno szare. Jeśli warstwy te wygrzeje się w wodorze,

dyfraktogramie proszku po redukcji. Ponadto dla objętościowych próbek YSTF_MPP wygrzewanych w temp. 1400°C przez 12h w powietrzu (Rys.7) dodatkowe badania EDX na granicach ziaren potwierdziły wzbogacenie granic międzaziarnowych w żelazo i w połączeniu z prowadzoną obecnie analizą parametrów elektrycznych oraz temperaturowo programowanej redukcji będą opisane i zgłoszone do recenzji w następnym artykule naukowym, we współpracy z dr hab. inż. Ewą Drożdż z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.



Rys.7: a) Obraz SEM przekroju poprzecznego objętościowej próbki YSTF_MPP oraz b) skan liniowy EDX pomiędzy ziarnami (zgodnie z zaznaczoną strzałką na Rys.7a) po wygrzewaniu w temp. 1400°C przez 12h w powietrzu (wynik niepublikowany)

W dalszej kolejności przeprowadzono analizę wpływu metody wytwarzania związku YSTF na parametry elektryczne ogniwo SOFC zasilanych biogazem, w których materiały te były osadzone jako anodowa warstwa katalityczna. Przykładowe wyniki w postaci wykresów względnej gęstości prądu w czasie przedstawiono na Rys.8. Wykazano, że nie tylko metoda preparatyki, ale również temperatura wygrzewania warstwy na podłożu anodowym ma wpływ na długoterminową stabilność elektryczną.



Rys.8: Porównanie względnej gęstości prądu ogniwo SOFC z naniesionymi warstwami katalitycznymi YSTF wytworzonych różnymi metodami i wygrzewanych w różnych temperaturach oraz ogniwa referencyjnego bez warstwy [H2].

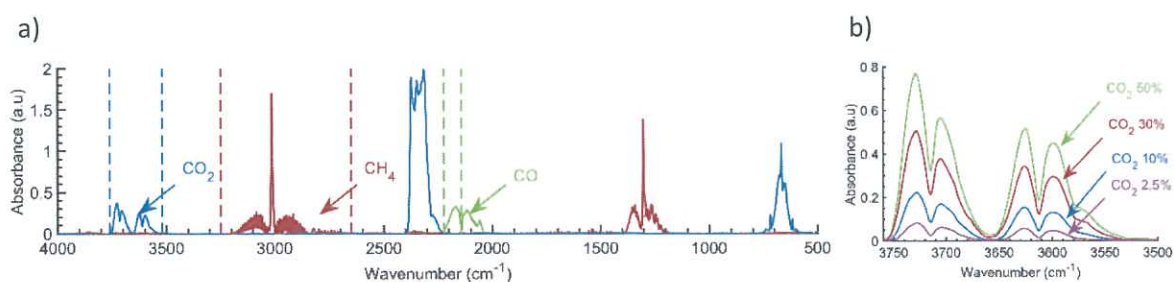
widzenia potencjalnego zastosowania tych materiałów jako katalizatorów wewnętrznego reformingu biogazu. Doniesienia literaturowe [7,8,18], jak również wyniki opisane m.in. w publikacji [H1] z cyklu habilitacyjnego wskazują, że zdecydowanie lepiej do wskazanych zastosowań nadają się związki bazujące na tlenku ceru.

W związku z powyższym powróciłam do badań związków tlenku ceru jako potencjalnych anodowych katalizatorów wewnętrznego reformingu biogazu w ogniwach SOFC. W tym celu zainicjowałam i poprowadziłam badania dotyczące wykorzystania metody strącania w odwróconej mikroemulsji do wytwarzania modyfikowanego tlenku ceru osadzanego następnie w postaci warstw na podłożach anodowych Ni-YSZ. W rezultacie, wytworzono serię nanokrystalicznych związków tlenku ceru domieszkowanych miedzią i/lub kobaltom w ilości do 20 % mol. i zbadano ich właściwości w warunkach pracy ogniwa. Wyniki opisano w publikacji [H3] z cyklu habilitacyjnego. Wybór tych

konkretnych domieszek oparto na dotychczasowych doświadczeniach [H1], gdzie tlenek miedzi w kompozycie z tlenkiem ceru wpływał korzystnie na wewnętrzny reforming biogazu. Z kolei w przypadku kobaltu spodziewano się, że będzie on prezentował podobną do niklu aktywność katalityczną względem utleniania węglowodorów, przy jednoczesnym zachowaniu większej odporności na osadzanie węgla [28,29].

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania struktury wytworzonych materiałów. Zarówno analiza SEM jak i XRD [H3] potwierdziły nanometryczny charakter wytworzonych związków. Na podstawie braku obecności dodatkowych faz w dyfraktogramach XRD zasugerowano, że istotnie udało się zwiększyć granicę rozpuszczalności miedzi w związku $Ce_{1-x}Cu_xO_{2-\delta}$ (brak dodatkowych refleksów nawet do 20% mol. domieszki) oraz kobaltu w związku $Ce_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ (brak dodatkowych refleksów do kilkunastu % mol. domieszki). Zgodnie z literaturą wynoszą one zaledwie 3% dla Co [30] i 15% dla Cu [31]. Tak duże różnice mogą wynikać z rozdzielczości metody XRD, ewentualnej segregacji faz na granicach ziaren, jak również, co jest najbardziej istotne, z nanostrukturyzacji materiału, która zgodnie z doniesieniami literaturowymi może zwiększyć granicę rozpuszczalności nawet o kilka rzędów wielkości w porównaniu z materiałem mikrokrystalicznym [32].

Następnie, po osadzeniu materiałów w postaci warstw na podłożu anodowym zbadano elektryczne parametry pracy ogniów w trakcie zasilania wodorem przez 24h, po czym ogniwo zasilano biogazem w czasie do 120h. Jednocześnie w trybie ciągłym prowadzono analizę składu gazów wylotowych z ogniwa wykorzystując Spektroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR). Jest to podejście innowacyjne i dające zupełnie nowe możliwości analizy wewnętrznego reformingu biogazu. Jako alternatywę w literaturze opisuje się najczęściej chromatografię gazową, jednakże jest to metoda nastrzykowa, wymagająca długiego czasu pomiaru i w konsekwencji dająca niską rozdzielczość. Z kolei FTIR umożliwia prowadzenie wysokorozdzielczej analizy in-situ w trakcie pracy ogniwa, dając informację o składzie gazów wylotowych równolegle do pomiarów elektrycznych. Pozwala to wyciągać wnioski na temat kinetyki procesu reformingu oraz wpływu poszczególnych reakcji chemicznych lub elektrochemicznych na skład paliwa, a w konsekwencji na stan i wydajność pracy tego urządzenia elektrochemicznego. Metoda ta zastosowana do analizy składu gazów wylotowych z pracującego referencyjnego ogniwa SOFC (bez warstwy) została szczegółowo opisana w publikacji [H4] z cyklu habilitacyjnego.



Rys.9: a) Widmo absorpcyjne mieszanki wylotowej z ogniwa zasilanego biogazem. b) Porównanie wysokości pasm absorpcyjnych dla różnych stężeń CO_2 [H4].

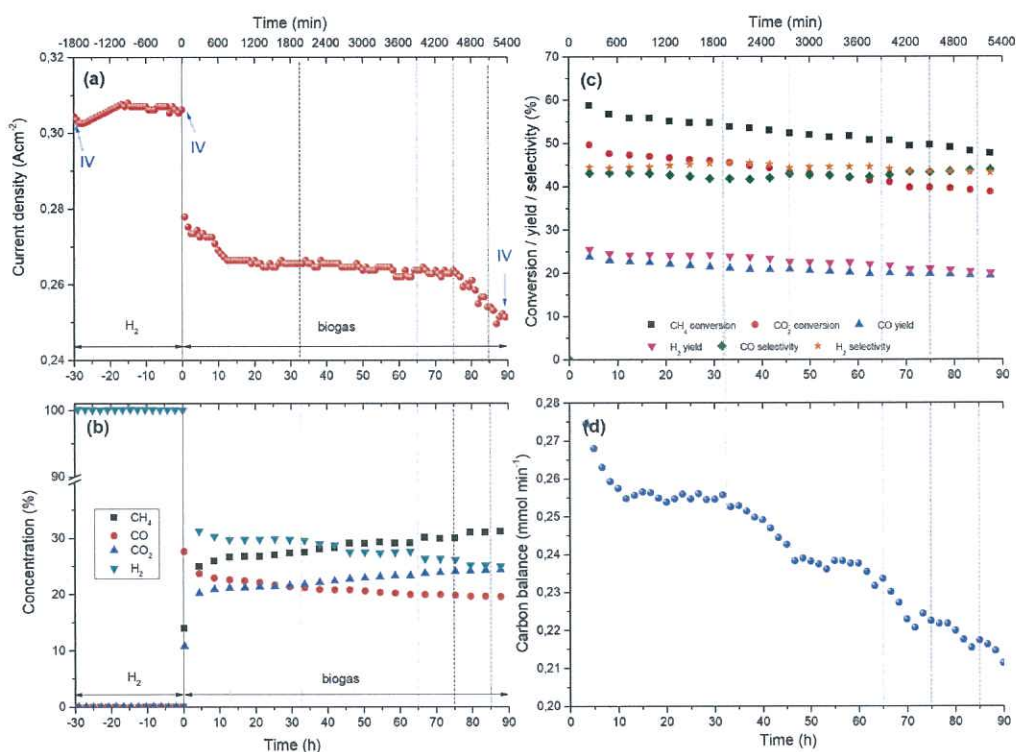
W związku z tym, że w mieszance tej występują różne gazy (CH_4 , CO_2 , CO) dające charakterystyczne piki w widmie absorpcyjnym (Rys.9a), na początku eksperymentu konieczne jest przeprowadzenie procedury kalibracyjnej. Zakłada ona, że każdemu stężeniu gazu odpowiada charakterystyczne pole powierzchni pod pasmem absorpcyjnym dla danego składnika mieszanki (Rys.9b). W zakresie niskich stężeń (poniżej 0.01 M) analiza FTIR bazuje na prawie Lamberta-Beera, zgodnie z którym zależność pomiędzy absorbancją a stężeniem danej substancji ma charakter liniowy. Jednakże przy wyższych stężeniach, które występują w opisywanym eksperymencie, konieczne jest znalezienie empirycznej

zależności pomiędzy tymi wartościami. W pracy [H4] wykazano, że zależność ta dla wszystkich analizowanych gazów (CH_4 , CO_2 , CO) opisywana jest wielomianem 3 stopnia. Warto również nadmienić, że mieszanka wylotowa zanim trafi do spektroskopu FTIR, przechodzi przez skraplarkę i osuszacze w celu wyłapania wody z gazu. Z kolei stężenie wodoru, mimo, że niewidoczne w widmie FTIR, obliczane jest jako dopełnienie do 100% sumy stężeń CH_4 , CO_2 i CO .

Oprócz pomiaru stężeń poszczególnych gazów w mieszance wylotowej z ogniwa w funkcji czasu, dokonano również obliczeń charakterystycznych parametrów reformingu:

- konwersji CH_4 i CO_2 (ile paliwa przereagowało w ramach procesów chemicznych i elektrochemicznych),
- uzysku CO i H_2 (ile oczekiwanego produktu znaleziono w mieszance wylotowej w odniesieniu do teoretycznej wartości wynikającej z reakcji reformingu),
- selektywności CO i H_2 (ile produktu powstało w odniesieniu do zużytego paliwa),
- bilansu węgla (różnica ilości moli węgla w mieszance wlotowej i wylotowej).

Zestawienie wyników uzyskanych dla ogniwa referencyjnego (bez warstwy) w połączeniu z analizą gęstości prądu w funkcji czasu zaprezentowano na Rys.10.

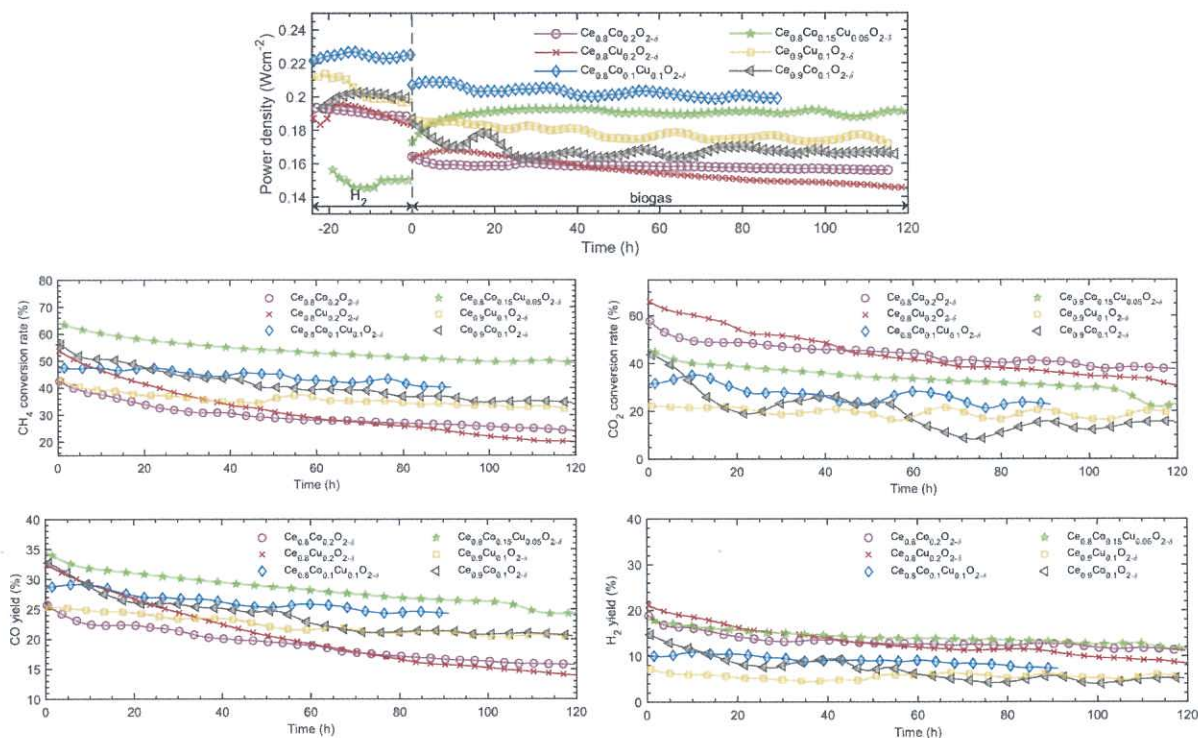


Rys.10: Zależności czasowe a) gęstości prądu z ogniwa, b) stężeń gazów w mieszance wylotowej, c) parametrów konwersji, uzysku i selektywności gazów oraz d) bilansu węgla dla ogniwa referencyjnego (bez warstwy) [H4].

Badania wykazały (Rys.10a), że po zamianie paliwa z wodoru na biogaz gęstość prądu skokowo spada, a następnie, w atmosferze biogazu dalej się obniża z różnym tempem, w trzech charakterystycznych zakresach czasowych (pierwszych 12h – szybki spadek, 12-75h – stabilizacja, po 75h – szybki spadek). Łączny spadek gęstości prądu po 90h zasilania biogazem wynosi 18%. Należy podkreślić, że w eksperymencie opisanym w pracach [H3] i [H4] z cyklu habilitacyjnego używano innych ogniw niż te opisane w [H1] i [H2]. Stąd inna charakterystyka elektryczna prezentowanych ogniw referencyjnych. Dokonano również pomiarów napięcia otwartego obwodu i stwierdzono spadek tego parametru w czasie, najprawdopodobniej na skutek rozcieńczania paliwa wodorowego przez CH_4 i CO_2 . Na

podstawie analizy składu gazów wylotowych (Rys.10b) stwierdzono, że stężenie nieprzereagowanego CH_4 i CO_2 rośnie w czasie, jednocześnie prowadząc do spadku ilości wyprodukowanego H_2 i CO . Skutkuje to dynamicznym spadkiem współczynników konwersji CH_4 i CO_2 oraz nieco wolniejszym spadkiem współczynników uzysku CO i H_2 . Z kolei współczynniki selektywności CO i H_2 wykazują pewne wahania w trakcie pomiaru, jednak końcowa wartość po 90h pracy ogniwa zasilanego biogazem pozostaje praktycznie na niezmiennym poziomie w porównaniu z wartością początkową. Należy pamiętać, że do obliczeń zarówno uzysku jak i selektywności CO i H_2 bierze się tą ilość gazów, która została zarejestrowana w mieszance wylotowej, niezależnie od tego, ile z nich wzięło udział w reakcjach elektrochemicznych (8) i (9). W związku z tym stabilność wartości gęstości prądu w czasie pracy ogniwa od 12h do 75h, mimo wahań parametrów uzysku i selektywności, może być tłumaczona na dwa sposoby. Albo w reakcjach elektrochemicznego utleniania wodoru i dwutlenku węgla bierze udział niezmienną ilość gazów (jedynie ilość nadmiarowego, niezużytego paliwa spadała w czasie), albo obie te reakcje zachodzą jednocześnie, a ewentualne spowolnienia jednej nadrabiane są dynamiką drugiej. Z kolei wyraźny spadek gęstości prądu po 75h pracy w biogazie oznacza, że warstwa najprawdopodobniej zmienia swoją mikrostrukturę na skutek osadzania węgla i tym samym uniemożliwia swobodną dyfuzję paliwa do granicy trzech faz.

Analogiczną analizę przeprowadziłam dla nanokrystalicznych związków tlenku ceru domieszkowanych miedzią i/lub kobaltom [H3] wytworzonych metodą strącania w odwróconej mikroemulsji i osadzonych w postaci warstw na anodzie Ni-YSZ tlenkowych ogniw paliwowych. Na Rys.11 porównano zależności czasowe gęstości mocy, konwersji CH_4 i CO_2 oraz uzysku H_2 i CO dla ogniw z różnymi warstwami $\text{Ce}(\text{Cu},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$.

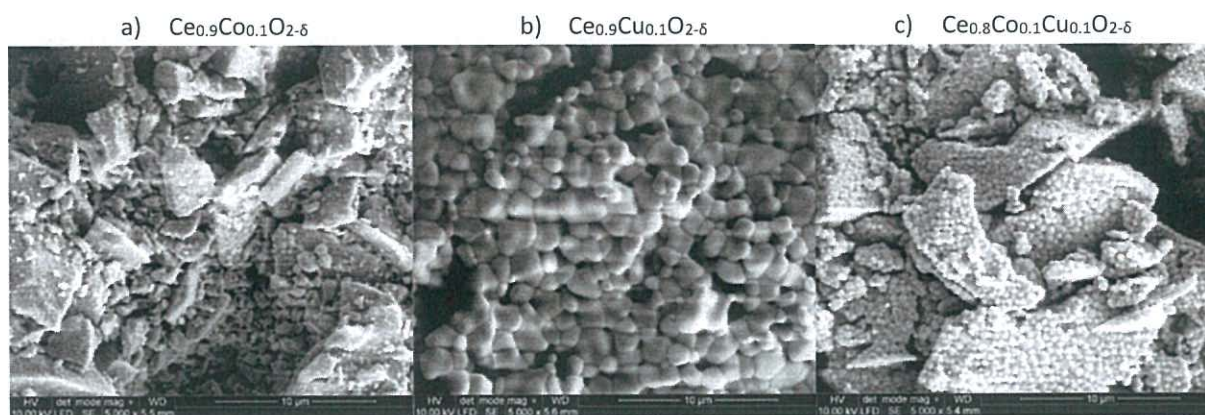


Rys.11: Zależności czasowe gęstości mocy, konwersji CH_4 i CO_2 oraz uzysku H_2 i CO dla ogniw z różnymi warstwami $\text{Ce}(\text{Cu},\text{Co})\text{O}_{2-\delta}$ [H3].

Zaobserwowano różnice w wartościach jak i kształcie wykresów gęstości mocy w funkcji czasu w trakcie zasilania ogniwa wodorem. Wynikają one z różnic mikrostruktury poszczególnych warstw, wywołujących różną dyfuzję paliwa i produktów reformingu. W trakcie redukcji w wodorze zachodzi

Handwritten signature

kilka procesów równoległe, takich jak porządkowanie się niklu metalicznego, segregacja zanieczyszczeń i spiekanie ziaren katalizatora. W zależności od ilości poszczególnych domieszek procesy te mogą zachodzić z różną dynamiką, dając tym samym różne zależności gęstości prądu $j(t)$ i gęstości mocy $P(t)$ w funkcji czasu pracy ogniwa. Stwierdzono również, że tlenek ceru domieszkowany kobaltom jest bardziej niż tlenek ceru domieszkowany miedzią podatny na początkową degradację w atmosferze biogazu, najprawdopodobniej ze względu na bardziej intensywne osadzanie węgla. Jednakże po ok. 30h zasilania biogazem ogniwa z katalizatorem zawierającym kobalt stabilizują swoje elektryczne parametry pracy, nie zmieniając ich praktycznie już do końca trwania pomiaru. Wyraźnie najlepsze właściwości, czyli najmniejszy spadek gęstości mocy po przełączeniu na biogaz oraz długoterminową stabilność w trakcie zasilania biogazem prezentują ogniwa z warstwami współdomieszkowanymi oboma pierwiastkami: $Ce_{0.8}Co_{0.1}Cu_{0.1}O_{2-δ}$ oraz $Ce_{0.8}Co_{0.15}Cu_{0.05}O_{2-δ}$. W celu lepszego zrozumienia takiego stanu rzeczy przeprowadzono również analizę post-mortem warstw po zakończeniu pracy w biogazie. Na podstawie uzyskanych obrazów SEM (Rys. 12) stwierdzono wyraźne różnice w ich mikrostrukturze.



Rys.12: Obrazy SEM powierzchni warstw katalitycznych po cyklu pracy ogniwa w wodorze/biogazie [H3].

Tlenek ceru domieszkowany kobaltom zawiera najmniejsze ziarna (do 200 nm), domieszkowany miedzią największe (do 2 μm), zaś współdomieszkowany miedzią i kobaltom występuje w postaci jednorodnych, kulistych ziaren w rozmiarze pośrednim (200-400 nm). Wskazuje to jednoznacznie na wpływ kobaltu na blokowanie rozrostu ziaren tlenku ceru w warunkach wysokotemperaturowej pracy w wodorze/biogazie, co jest korzystne z punktu widzenia katalizatora (mniejsze ziarno $\rightarrow$ większa powierzchnia aktywna dla reakcji reformingu).

Obserwacje dotyczące najlepszych parametrów elektrycznych ogniw i korzystnej mikrostruktury warstw tlenku ceru współdomieszkowanych miedzią i kobaltom: $Ce_{0.8}Co_{0.1}Cu_{0.1}O_{2-δ}$ i $Ce_{0.8}Co_{0.15}Cu_{0.05}O_{2-δ}$ korelują się również z najlepszymi spośród wszystkich badanych warstw parametrami wewnętrznego reformingu biogazu (Rys.11). Ogniwa z tymi warstwami prezentują najwyższe współczynniki konwersji metanu oraz najwyższy uzysk tlenku węgla. Ponadto można stwierdzić, że stosunek uzysku H_2/CO jest zawsze mniejszy od 1 w przypadku wszystkich badanych warstw, co sugeruje, że w czasie postępuje reakcja konwersji gazu syntezowego (ang. *Reverse Water Gas Shift*, RWGS) opisana numerem (2) we „Wprowadzeniu”. Z kolei następująca dopiero po ok. 70h stabilizacja parametrów konwersji CH_4 i CO_2 oraz uzysku CO wskazują na uzyskanie równowagi elektrochemicznej w układzie. Dezaktywacja katalizatora Ni w anodzie i blokowanie granicy trzech faz na skutek osadzania węgla są kompensowane przez elektrochemiczne utlenianie węgla cząsteczkowego zgodnie z reakcją (11), jak również przez odwróconą reakcję redukcji tlenku węgla (7) przy udziale wody obecnej w paliwie. Ponadto dla wysokich wartości stosunku stężeń CO_2/CO równowaga reakcji Bouduarda (6) jest przesunięta w stronę tworzenia CO , również ograniczając w ten sposób osadzanie węgla.

Aby lepiej zrozumieć, która z reakcji reformingu jest dominująca i w jakim kierunku zachodzi, zainicjowałam i poprowadziłam badania, dzięki którym opracowano autorską metodę analizy wewnętrznego reformingu biogazu na podstawie stężeń gazów w mieszanke wylotowej mierzonych za pomocą spektroskopii FTIR. Metodę tę opisano w publikacji [H4] z cyklu habilitacyjnego na przykładzie ogniwa referencyjnego (bez warstwy). Po pierwsze, na podstawie bilansu atomowego wodoru i tlenu w mieszkankach wlotowej i wylotowej, uwzględniającego także ilość jonów tlenu transportowanych przez elektrolit (z równania Faraday'a), szacuje się ilość wody biorącej udział w reakcjach. Informacja ta jest niezbędna do przeprowadzenia dalszej nierównowagowej analizy chemicznej mającej na celu określenie kierunku przebiegu poszczególnych reakcji reformingu (odchylenia od stanu równowagi) w danej chwili czasu na podstawie tzw. ilorazów reakcji (Q_r). Oblicza się je przy użyciu poniższego równania:

$$Q_{r(t)} = \frac{(\prod_i p_{i(t)}^{x_i})_r}{K_{p,r}}$$

jako stosunek iloczynów rzeczywistych całkowitych ciśnień parcyjnych p_i składników „i” podniesionych do potęgi równej stechiometrycznemu współczynnikowi x_i (dodatni dla produktów i ujemny dla reagentów) przez stałą równowagi dla danej reakcji wyznaczoną przez specjalistyczne oprogramowanie HSC Chemistry.

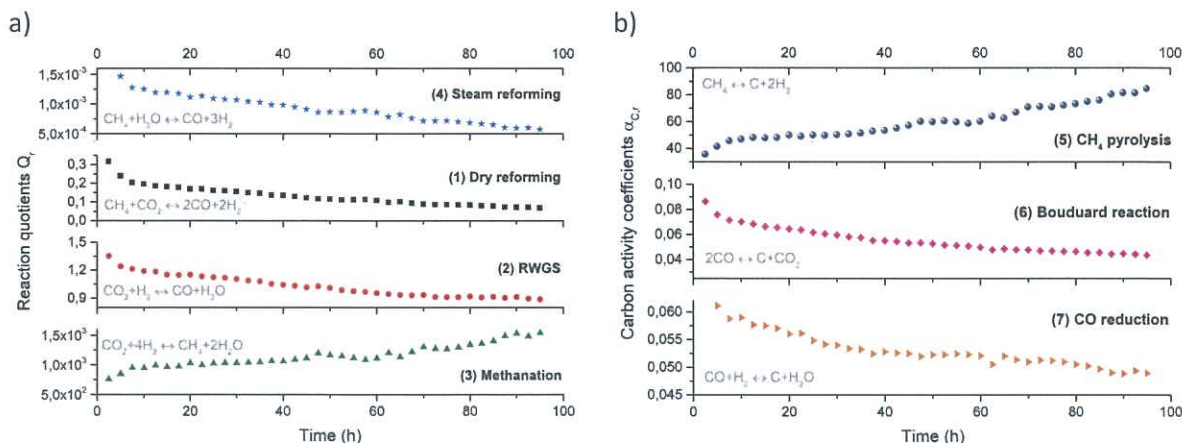
Przyjmuje się, że jeśli $Q_r < 1$, to reakcja przebiega w prawo, zaś dla $Q_r > 1$ reakcja przebiega w lewo. Jeśli $Q_r = 1$, to reakcja osiągnęła stan równowagi. Jednakże w praktyce uznaje się, że dopiero dla $Q_r \sim 10^{-3}$ w strefie reakcyjnej występują głównie substraty, a dla $Q_r \sim 10^3$ głównie produkty. Dla pośrednich wartości $10^{-3} < Q_r < 10^3$ w strefie reakcyjnej występują zarówno substraty jak i produkty reakcji [33]. W związku z tym obliczenie wartości Q_r dla poszczególnych reakcji chemicznych reformingu opisanych równaniami (1)-(4) pozwala wyznaczyć kierunek ich przebiegu oraz stwierdzić, która jest dominująca.

Z kolei określenie, która z reakcji (5, 6 czy 7) odpowiada głównie za osadzanie się węgla w ogniwie, możliwe jest na podstawie znajomości współczynnika aktywności węgla ($\alpha_{C,r}$) obliczanego jako odwrotność ilorazu danej reakcji formowania się węgla cząsteczkowego:

$$\alpha_{C,r} = Q_r^{-1}$$

Przyjmuje się, że dla $\alpha_{C,r} = 1$ istnieje stan równowagi, zaś dla $\alpha_{C,r} > 1$ zachodzi osadzanie węgla [34].

Wykorzystując opisaną powyżej metodę przeprowadzono analizę ilorazów reakcji i aktywności węgla w funkcji czasu dla ogniwa referencyjnego [H4]. Wyniki przedstawiono na Rys.13 w postaci: (a) ilorazów reakcji reformingu wewnętrznego biogazu (Q_r) w funkcji czasu oraz (b) współczynników aktywności węgla ($\alpha_{C,r}$) dla wybranych reakcji w funkcji czasu.



Rys.13: a) Ilorazy reakcji reformingu wewnętrznego biogazu w funkcji czasu. b) Współczynniki aktywności węgla dla wybranych reakcji w funkcji czasu [H4].

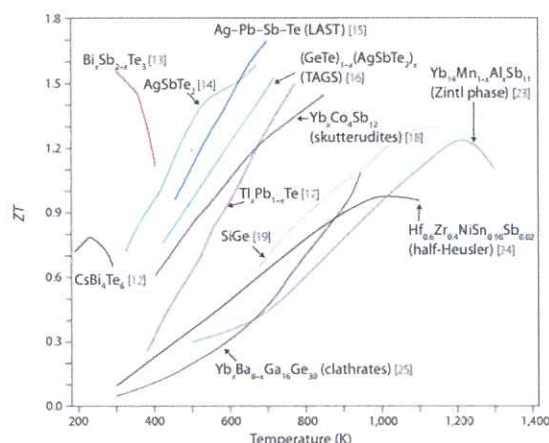
W oparciu o analizę ilorazów reakcji reformingu w czasie (Rys.13a) wykazano, że zarówno reakcja suchego (1), jak i parowego reformingu (4) metanu są przesunięte w stronę produktów, wytwarzając wodór. Jednakże ze względu na obecność pary wodnej w komorze ogniwa bardziej prawdopodobny jest reforming parowy. Reakcja konwersji gazu syntezowego (RWGS) wykazuje duże tempo reakcji, ponieważ szybko osiąga stan bliski równowagi i zgodnie z literaturą [35] pozostaje w nim w szerokim zakresie temperatur. Dzięki temu można stwierdzić, że reakcja RWGS ma drugorzędne znaczenie w produkcji wodoru. Z kolei reakcja metanizacji (3) jest w pełni przesunięta w stronę substratów, więc prowadzi do dekompozycji, a nie syntezy metanu.

Analiza współczynników aktywności węgla (Rys.13b) wskazuje natomiast, że to piroliza (kraking) metanu (5) jest odpowiedzialna za osadzanie węgla w ogniwie w badanych warunkach pracy. Dwie pozostałe reakcje są raczej przesunięte w stronę substratów i nie wywołują powstawania węgla cząsteczkowego. Wracając do rys. 10d prezentującego bilans węgla można dodatkowo zauważyć, że tempo osadzania węgla zmienia się w czasie i zależy m.in. od składu gazu. Obserwowany spadek może sugerować, że na skutek początkowego osadzania węgla zmniejsza się aktywna powierzchnia katalityczna anody, co stopniowo ogranicza przebieg reakcji reformingu, a więc i dalsze wytwarzanie węgla cząsteczkowego. Ponadto elektrochemiczne utlenianie węgla cząsteczkowego (11) w warunkach pracy ogniwa jest na tyle szybką reakcją, że może na bieżąco skutkować usuwaniem osadzającego się węgla. W związku z tym w celu uzyskania jak najbardziej efektywnego procesu wewnętrznego reformingu biogazu należy zoptymalizować nie tylko materiał anody (i/lub katalizatora), ale również skład paliwa, temperaturę pracy i zewnętrzne obciążenie układu.

Uzyskane wyniki dla ogniwa referencyjnego, opisane w publikacji [H4] z cyklu habilitacyjnego potwierdzają, że udało się stworzyć nowe, bardzo przydatne narzędzie do kompleksowej analizy dynamicznego zjawiska wewnętrznego reformingu biogazu w tlenkowych ogniwach paliwowych. Połączenie badań właściwości elektrycznych ogniwa z analizą składu gazów wylotowych, parametrów reformingu, ilorazów reakcji oraz współczynników aktywności węgla w czasie stanowi ważny wkład badawczy do istniejącego stanu wiedzy. Zwłaszcza, że do tej pory wiele rozważań na temat zastosowania biogazu w ogniwach miało charakter jedynie symulacyjny. Tego typu analiza pozwala bardziej kompleksowo spojrzeć na testowane materiały katalityczne i porównać je ze sobą. Planuję m.in. zbadanie wpływu warstw tlenków ceru z domieszkami w postaci różnych metali przejściowych (Ni, Mn, Co, Cu, Fe) oraz pierwiastków ziem rzadkich (Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd) na wewnętrzny reforming biogazu w tlenkowych ogniwach paliwowych i zastosowanie do analizy i porównania tych związków metody opisanej w pracy [H4] z cyklu habilitacyjnego.

b) Materiały termoelektryczne

W bazach publikacji naukowych można znaleźć wiele doniesień literaturowych prezentujących sposoby otrzymywania oraz wyniki pomiarów właściwości strukturalnych i termoelektrycznych różnorodnych materiałów o dużych wartościach ZT (Rys.14). Wśród materiałów niskotemperaturowych dużym zainteresowaniem cieszą się związki telluru i bizmutu (Bi_2Te_3) domieszkowane antymonem ($\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$), cezem (CsBi_4Te_6), jak również bardziej złożone układy wieloskładnikowe: $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ (tzw. TAGS) czy Pb-Sb-Ag-Te (tzw. LAST). Jako metody wytwarzania tego typu związków podaje się m.in. topienie-szybkie



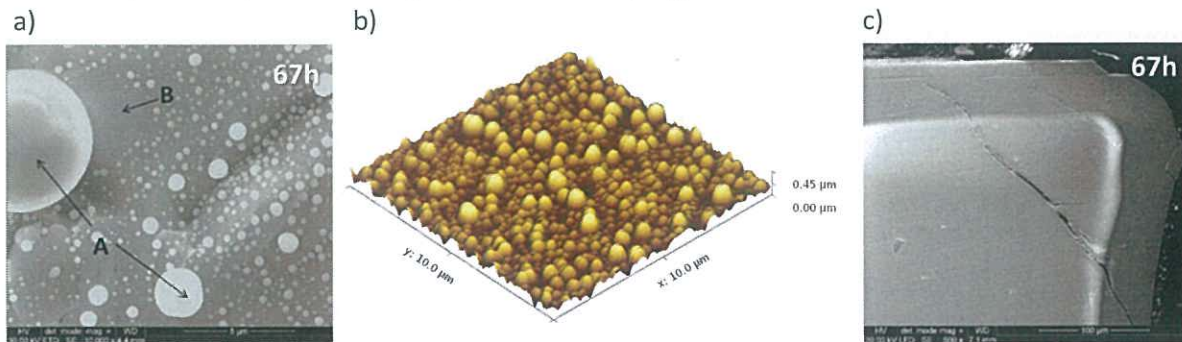
Rys.14: Porównanie parametrów dobroci (ZT) wybranych materiałów w zależności od temperatury [36].

Stach

chłodzenie [37], mielenie substratów w postaci czystych metali [38], wytrącanie na mokro [39], syntezę hydrotermalną [40], kondensację par [41]. Metody te różnią się złożonością, czasem trwania procesu, kosztem substratów, kosztem niezbędnej aparatury itp., w konsekwencji prowadząc do uzyskania materiałów o różnej strukturze i właściwościach. Przykładowo, wytwarzanie $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ poprzez prasowanie na gorąco aktywowane mikrofalamami (ang. *Microwave Activated Hot Pressing*, MAHP) [42] pozwala uzyskiwać nanostrukturalne wytrącenia na granicach między większymi ziarnami, co sprzyja rozpraszaniu fononów i zmniejszeniu wartości składowej sieciowej przewodnictwa cieplnego. Natomiast synteza tego samego związku przy użyciu technik szybkiego chłodzenia (ang. *Melt Spinning*, MS) w połączeniu z oporowym prasowaniem na gorąco (ang. *Resistance Pressing Sintering*, RPS) [43] prowadzi do wytworzenia zorientowanych struktur wstęgowych o niejednorodnym rozkładzie pierwiastków we wnętrzu i na ich powierzchni, co ma z kolei istotny wpływ na przewodność elektryczną i cieplną, a w konsekwencji prowadzi do wzrostu ZT.

Ciekawym, prostym, tanim i jednocześnie niezbyt dobrze przebadanym podejściem do syntezy materiałów termoelektrycznych jest redukcja reagentów tlenkowych. Została ona użyta m.in. w 2010 r. przez G.-G.Lee i współpracowników [44] od syntezy materiału typu Bi-Te-Se, a cztery lata później przez ten sam zespół do syntezy związku Bi-Sb-Te [45]. Autorzy zaobserwowali, że po wstępnym wygrzewaniu w temperaturze powyżej 500°C, a następnie redukcji w temperaturze około 400°C uzyskiwano wielofazowe materiały termoelektryczne o konkurencyjnych w stosunku do danych literaturowych wartościach ZT. Zauważyli oni także wyraźny wpływ zarówno techniki mieszania substratów, jak i parametrów wygrzewania/redukcji na końcowe parametry termoelektryczne produktu. Doniesienia te skłoniły mnie we współpracy z prof. dr hab. inż. Bogusławem Kuszem do podjęcia prób wytworzenia materiałów termoelektrycznych również przy użyciu metody redukcji reagentów tlenkowych, ale bazując na wiedzy i doświadczeniu dotyczącym redukcji szkieł tlenkowych. W licznych publikacjach [46-52] wykazano, że w szklach tlenkowych z grupy Bi-Si-O, Bi-Ge-O, Pb-Ge-O istnieje możliwość zwiększenia przewodności elektrycznej na skutek wysokotemperaturowej redukcji w wodorze. Powoduje ona redukcję jonów metali (np. bizmutu lub ołowiu), które dyfundując na powierzchnię szkła formują metaliczne, dobrze przewodzące granule, zaś w warstwie przypowierzchniowej tworzą kompozyt metalicznych granul zatopionych w amorficznej matrycy szkła. Dokładniejsze badania zmian struktury oraz właściwości mechanicznych i termicznych wywołanych redukcją w wodorze na przykładzie dwóch reprezentatywnych składów szkła bizmutowo-krzemianowego: $40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}60\text{SiO}_2$ ($\text{Bi}_{0.57}\text{Si}_{0.43}\text{O}_x$) i $27\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}73\text{SiO}_2$ ($\text{Bi}_{0.43}\text{Si}_{0.57}\text{O}_x$) zostały opisane przeze mnie w publikacji [H5] z cyklu habilitacyjnego. Zgodnie z moją najlepszą wiedzą była to pierwsza tego typu kompleksowa publikacja, traktująca m.in. o twardości szkieł bizmutowo-krzemianowych. Inne znalezione pozycje literaturowe odnosiły się albo do innych składów szkieł tlenkowych: $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [53], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ [54], $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ [55] albo innego rodzaju struktur (np. monokryształ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [56]). W oparciu o analizę SEM/EDS i AFM w pracy [H5] wykazano, że na skutek redukcji w wodorze w temperaturze 380°C na powierzchni szkła powstają granule metalicznego bizmutu (Rys.15a i Rys.15b), których rozmiar i dystrybucja zależy od czasu trwania procesu. Dzieje się tak dlatego, że jony Bi^{3+} są redukowane do Bi^0 , a następnie aglomerują tworząc większe granule. Jako, że temperatura topnienia metalicznego bizmutu jest niższa (271.4°C) niż ta stosowana w eksperymencie (380°C), granule topią się, formując charakterystyczne, sferyczne struktury na powierzchni o średnim rozmiarze ok. 300 nm. Przy odpowiednio długim czasie trwania redukcji mniejsze sfery zaczynają migrować po powierzchni szkła, a następnie łączą się i formują większe granule, widoczne m.in. na Rys.15a. Z kolei obserwacja SEM przekroju poprzecznego szkła wskazuje, że przy powierzchni tworzy się warstwa o grubości ok. 50 μm (Rys.15c), która na podstawie analizy EDS jest zubożona w tlen i wzbogacona w bizmut.

Potwierdza to hipotezę, że na skutek procesu redukcji część jonów bizmutu z wnętrza szkła zmienia stopień utlenienia i dyfunduje na powierzchnię, tworząc kompozyt metalicznych granul bizmutu w amorficznej osnowie, co widoczne jest jako warstwa przypowierzchniowa.



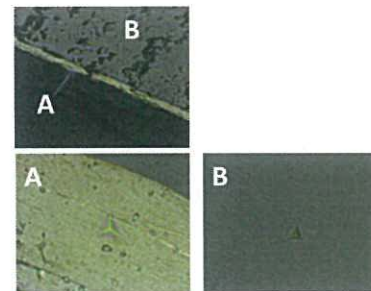
Rys.15: a) Obraz SEM i b) AFM powierzchni szkła $40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{SiO}_2$ po procesie redukcji w H_2 w temp. 380°C oraz obraz c) SEM przekroju poprzecznego tego szkła [H5].

Powstanie tego typu struktury wywołuje również zmianę właściwości termicznych szkła bizmutowo-krzemianowego po redukcji. Na krzywych DSC szkieł po redukcji zaobserwowano [H5], że oprócz maksimum w temperaturze ok. 272°C od procesu endotermicznego, charakterystycznego dla topnienia dużych aglomeratów bizmutu metalicznego na powierzchni, występuje jeszcze drugie maksimum, również endotermiczne, ale w temperaturze niższej, ok. $200\text{--}210^\circ\text{C}$, które jest związane z topnieniem dużo mniejszych granul metalicznego bizmutu osadzonych w przypowierzchniowej matrycy szkła.

Powstanie warstwowej struktury szkła po redukcji w wodorze przekłada się również na gradientową zmianę właściwości mechanicznych szkła. Na podstawie badań metodą nanoindentacji (Tab.1) stwierdzono [H5], że na skutek wygrzewania w powietrzu dochodzi do mięknięcia szkła (prawie trzykrotnie niższa twardość H_V niż szkła pod odlaniu) i zwiększenia jego odkształcalności (obniżenie modułu Younga E o 40%). Z kolei redukcja szkła w wodorze w tych samych warunkach, co wygrzewanie w powietrzu, praktycznie nie zmienia właściwości wnętrza próbki objętościowej szkła (punkt B na Rys.16), zaś ponad trzykrotnie obniża twardość H_V oraz ponad dwukrotnie zmniejsza moduł Younga w warstwie przypowierzchniowej oznaczonej jako punkt A na Rys.16.

Warunki	Szkło po odlaniu	Po wygrzaniu	Po redukcji	Po redukcji
		67h, 380°C , powietrze	67h, 380°C , H_2	67h, 380°C , H_2
	Wnętrze	Wnętrze	Warstwa pow.(A)	Wnętrze (B)
E (GPa)	70	42	30	57
H_V (MPa)	6375	2746	1814	6767

Tab.1: Wartości modułu Younga (E) i twardości (H_V) szkła $40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{SiO}_2$ po odlaniu, wygrzewaniu w powietrzu i redukcji w wodorze [H5].

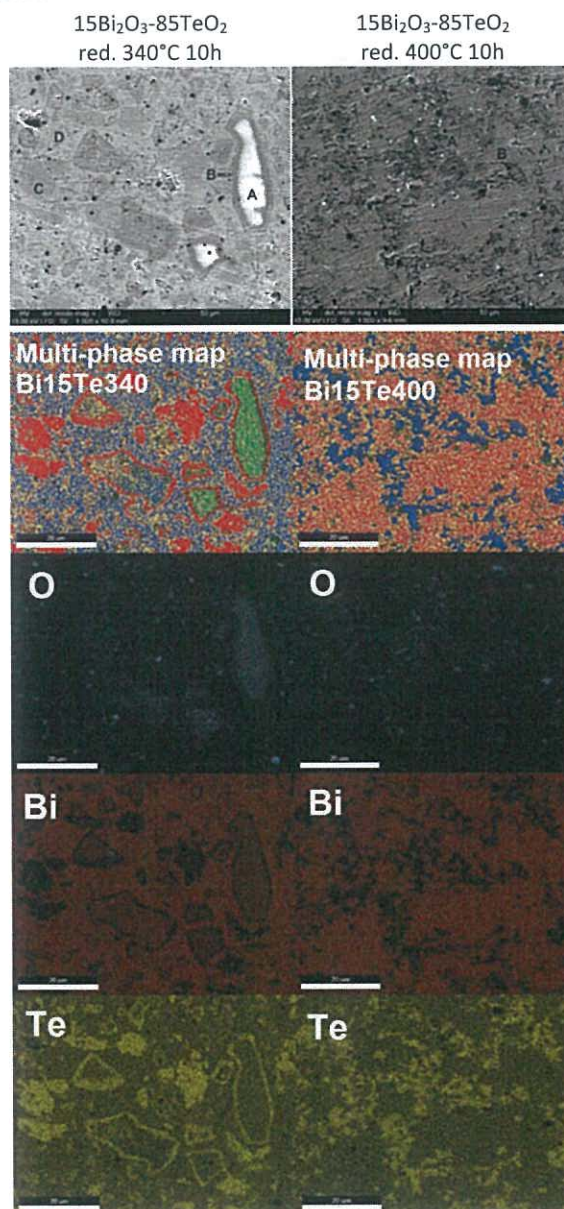


Rys.16: Obrazy z mikroskopu optycznego przekroju poprzecznego szkła $40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{SiO}_2$ po nanoindentacji [H5].

Wyniki te są spójne z obserwacjami mikrostruktury i potwierdzają, że na skutek redukcji dochodzi do zrywania wiązań Bi-O oraz tworzenia wody. W związku z tym wzrasta względna ilość SiO_2 w matrycy szkła. Powstały w ten sposób nieporządek strukturalny oraz zwiększenie udziału trudniejszego do stopienia SiO_2 zapobiega mięknięciu szkła, mimo zastosowania wysokiej temperatury. Z kolei dyfuzja zredukowanego bizmutu na powierzchnię oraz formowanie metalicznych granul na powierzchni i w przypowierzchniowej warstwie osnowy szklanej wywołuje obniżenie modułu Younga w tych obszarach

do wartości charakterystycznej dla bizmutu metalicznego (32 GPa). Poczynione obserwacje uzupełniły istniejący stan wiedzy na temat wpływu redukcji w wodorze na właściwości szkieł bizmutowo-krzemianowych, w sposób nowatorski odnosząc się zwłaszcza do właściwości mechanicznych tych materiałów. Obserwacje te pozwoliły ponadto wywnioskować, że na skutek redukcji szkieł tlenkowych w wodorze istnieje możliwość stworzenia struktur typu rdzeń-płaszcz (ang. *core-shell*), gdzie wewnątrz stanowi bogata w tlen struktura amorficzna, zaś pokrywając ją będzie dobrze przewodząca warstwa zawierająca granule metalu w osnowie szkła lub też warstwa wyłącznie metaliczna. Ponadto możliwe staje się stworzenie struktur warstwowych o różnej dystrybucji pierwiastków, co niesie za sobą duży potencjał w tematyce materiałów termoelektrycznych. Jeśli bowiem materiał będzie składał się ziaren szkła, które pod wpływem redukcji pokrywają się przewodzącą warstwą, to w amorficznym rdzeniu może skutecznie zachodzić rozpraszanie fononów (mniejsza składowa sieciowa przewodności cieplnej), zaś metaliczne warstwy powierzchniowe uformują ścieżkę dla nośników ładunku i zapewnią wysoką przewodność elektryczną, w konsekwencji zwiększając ZT.

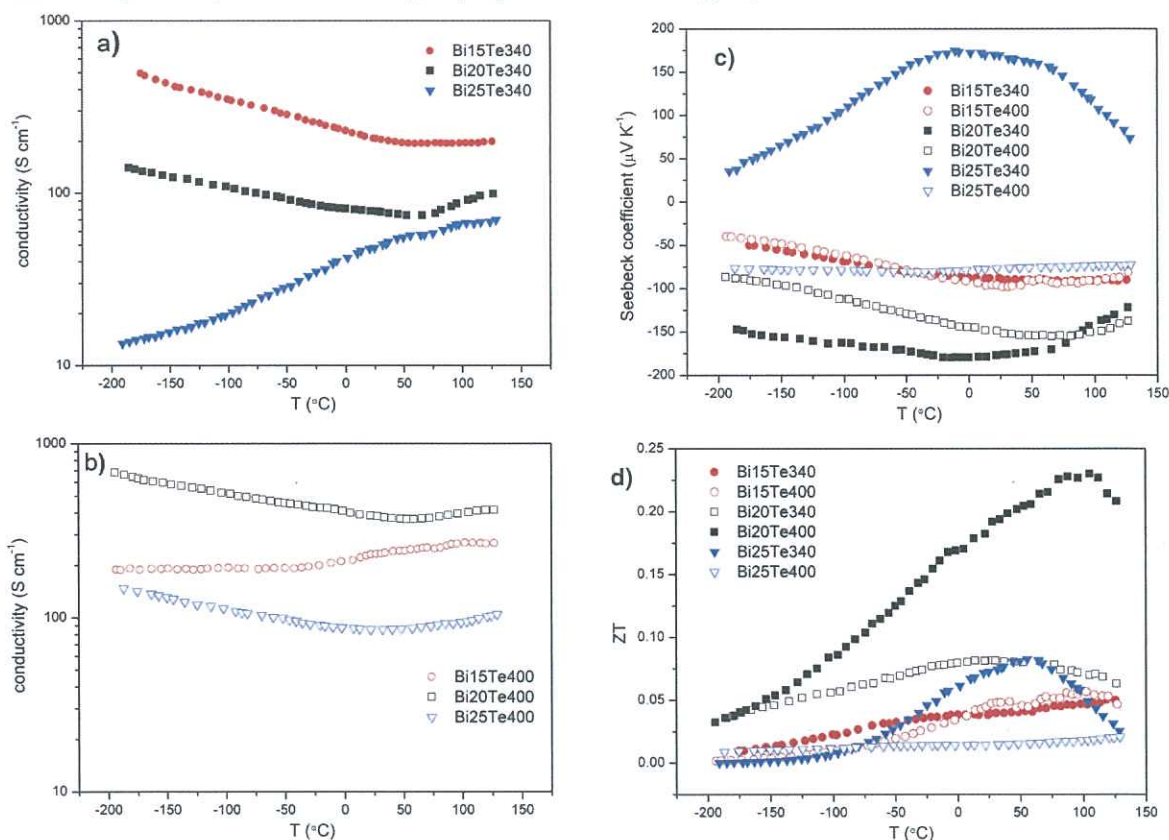
Na tej podstawie podjęto próby stworzenia polikrystalicznych materiałów termoelektrycznych metodą redukcji stopionych reagentów tlenkowych, których to rezultaty opisano w publikacjach [H6],[H7],[H8] i [H9] z cyklu habilitacyjnego. W publikacji [H6] zaprezentowano właściwości materiałów $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{TeO}_2$ (gdzie $x=15,20,25\%$ mol. Bi_2O_3) wytworzonych poprzez topienie substratów tlenkowych w temperaturze 950°C , a następnie mielenie, prasowanie i redukcję w temp. 340°C lub 400°C . Stwierdzono, że tylko przy najmniejszej zawartości bizmutu (15% mol.) po topieniu powstała struktura amorficzna, zaś pozostałe próbki miały strukturę krystaliczną. Redukcja zmielonej, sprasowanej próbki amorficznej w temp. 340°C (oznaczenie Bi15Te340 na Rys.17) spowodowała powstanie niejednorodnego materiału z wyraźnie odznaczającymi się ziarnami o zróżnicowanym składzie. Większe ziarna (o rozmiarze do $50\ \mu\text{m}$) są tylko powierzchniowo zredukowane, zaś ich wnętrze jest bogate w tlen i ma najprawdopodobniej strukturę amorficzną. Powierzchnia tych ziaren jest wzbogacona w tellur, a z kolei bizmut jednorodnie wypełnia przestrzeń między nimi. Oznacza to, że materiał nie został wystarczająco dobrze rozdrobniony przez redukcję i pozwala przypuszczać, iż np. mechaniczne mielenie w młynie kulowym dałoby materiał bardziej jednorodny, ale nadal rozpraszający fonony na niezredukowanych rdzeniach oraz przewodzący elektronowo po warstwach powierzchniowych ziaren.



Rys.17: Obrazy SEM i mapy EDX próbki $15\text{Bi}_2\text{O}_3-85\text{TeO}_2$ po redukcji w wodorze w temp. 340°C (po lewej) lub 400°C (po prawej) [H6].

Inaczej sytuacja wygląda w przypadku próbki zredukowanej w temperaturze 400°C. Materiał jest zredukowany praktycznie w całej objętości oraz widać wyraźną separację faz wzbogaconych w bizmut lub tellur. Obserwacje te są zbieżne z analizą składu fazowego zredukowanych próbek przeprowadzoną metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Obecność faz Bi_2Te_3 oraz BiTe na dyfraktogramie potwierdza, że na skutek wygrzewania układu tlenkowego Bi-Te-O w wodorze dochodzi do redukcji jonów Bi^{3+} i Te^{4+} do postaci Bi^0 oraz Te^0 , które w odpowiednich warunkach mogą tworzyć stopy typu Bi_2Te_3 czy BiTe . Szybkość i stopień redukcji mogą być warunkowane temperaturą, ciśnieniem parcjale tlenku oraz siłą wiązań Bi-O oraz Te-O . Warto również podkreślić, że procedura redukcji reagentów tlenkowych pozwala uzyskiwać powtarzalne struktury o podobnych właściwościach, interesujących szczególnie z punktu widzenia materiałów termoelektrycznych.

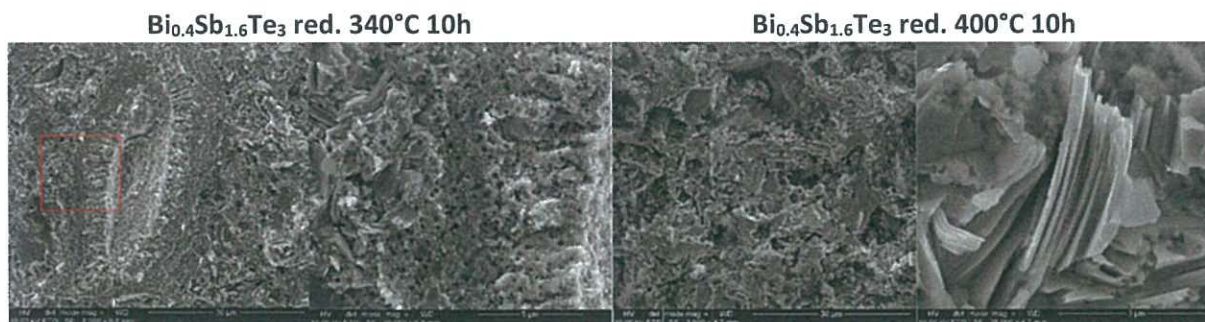
W związku z powyższym w publikacji [H6] dokonano również pomiarów typowych parametrów termoelektrycznych wytworzonych materiałów. Współczynnik Seebecka i przewodność elektryczną zmierzono w zakresie temperatur od -200°C do 150°C (Rys.18), zaś przewodność cieplną obliczono jako sumę składowej elektronowej (z prawa Wiedemanna-Franza) i składowej sieciowej zmierzonej w temp. 35°C, zgodnie z literaturą [57] uznanej za stałą w całym analizowanym zakresie temperatur. Stwierdzono [H6], że skład oraz temperatura redukcji zmieniają wartości przewodności elektrycznej w danych temperaturach nawet o dwa rzędy wielkości, wywołując również zmianę charakteru przewodnictwa (metaliczny lub półprzewodnikowy). Wynika to przede wszystkim z wyraźnych różnic w mikrostrukturze wytworzonych związków, jak również z intensywnego parowania bizmutu w warunkach prowadzonej redukcji (340 lub 400°C), co może skutkować zmianą składu materiału. Czynniki te warunkują również dominujący typ nośników ładunku. Zaobserwowano, że prawie wszystkie wytworzone materiały są półprzewodnikami typu n, zaś związek $25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}75\text{TeO}_2$ zredukowany w temperaturze 340°C jest półprzewodnikiem typu p.



Rys.18: Przewodność elektryczna (a i b), współczynnik Seebecka i parametr dobroci termoelektrycznej ZT (d) w funkcji temperatury dla związków typu $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(}100\text{-}x\text{)TeO}_2$ po redukcji w wodorze w temp. 340 lub 400°C [H6].

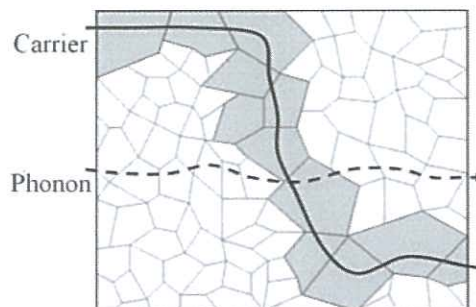
Po uwzględnieniu wartości przewodności cieplnej wykreślono również zależność ZT od temperatury i stwierdzono występowanie maksimum ZT temperaturze 50-100°C dla próbki $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}80\text{TeO}_2$ po redukcji w 400°C oraz $25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}75\text{TeO}_2$ po redukcji w temperaturze 340°C, przy czym maksymalne ZT dla tej pierwszej jest pięciokrotnie wyższe niż dla pozostałych materiałów i wynosi ok. 0.22. Wynika to głównie z bardzo wysokich wartości przewodności elektrycznej oraz współczynnika Seebecka tego materiału. O ile wartości ZT są niższe niż te prezentowane w literaturze dla podobnych związków, ale wytworzonych inną metodą, trzeba podkreślić, że struktura uzyskanych materiałów wymaga jeszcze optymalizacji (mniejsza porowatość, brak obcych faz, większa jednorodność materiału). W tym celu konieczne było poznanie kinetyki procesu redukcji poszczególnych tlenków w zależności od rozmiaru początkowego ziaren, szybkości zmian temperatury i czasu trwania procesu. Wyniki analizy termogravimetrycznej połączonej z modelowaniem matematycznym procesu redukcji dla tlenku bizmutu opisano w publikacji [A16] spoza cyklu habilitacyjnego, której jestem współautorem. Analogiczna analiza dla tlenku telluru i tlenku antymonu, jak również układów wieloskładnikowych zawierających te pierwiastki, jest obecnie prowadzona.

Wyniki z publikacji [H6] pozwoliły przypuszczać, że możliwe jest stworzenie innych, bardziej złożonych związków termoelektrycznych wychodząc z metody redukcji stopionych reagentów tlenkowych. Niezbędne jest jednak, aby energia wiązania kation-tlen była wystarczająco niska, jak np. dla Bi, Sb, Te, Ge, Ag, Pb, Sn, Na, In i Co (<32 eV) [58]. W związku z powyższym podjęto próbę wytworzenia serii próbek trójskładnikowych materiałów termoelektrycznych z grupy Bi-Sb-Te, których właściwości opisano w publikacji [H7] z cyklu habilitacyjnego. Na podstawie analizy XRD stwierdzono, że we wszystkich wytworzonych związkach $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3\text{O}_y$ (gdzie $x=0.4$ lub 0.8) po redukcji w wodrze, zarówno w temperaturze 340 jak i 400°C, nie obserwuje się obecności żadnych faz tlenkowych ani niepożądanych zanieczyszczeń. Z kolei przesunięcie głównego refleksu dyfrakcyjnego w stronę niższych kątów wskazuje, że bizmut skutecznie podstawia antymon w sieci krystalicznej. Obserwacja SEM z analizą EDX wykazała, że temperatura redukcji równa 340°C jest zbyt niska, aby uzyskać jednorodny rozkład pierwiastków. W strukturze można znaleźć duże ziarna (Rys.19 po lewej) z wyraźnie zarysowanym rdzeniem, otoczone przez płaszczyznę wzbogaconą w antymon, w którym zauważyć można dużą ilość nanometrycznych porów. Z kolei materiał po redukcji w temp. 400°C (Rys.19 po prawej) ma jednorodny rozkład pierwiastków, jest zdecydowanie bardziej porowaty w całej objętości i oprócz ziaren można w nim wyróżnić liczne układy warstwowe.



Rys.19: Obrazy SEM próbki $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ po redukcji w temp. 340°C (po lewej) lub 400°C (po prawej) [H7].

Na podstawie tej obserwacji sformułowałam hipotezę odnoszącą się do mechanizmu tworzenia się wieloskładnikowych materiałów termoelektrycznych metodą redukcji stopionych reagentów tlenkowych. Zakłada ona, że w związku z różnymi wartościami energii wiązania kation-tlen w użytych tlenkach Bi-O, Te-O i Sb-O (odpowiednio 8, 14 i 7 eV [58]) w pierwszej kolejności na powierzchni amorficznych ziaren tworzy się niestechiometryczna warstwa zawierająca atomy Bi, Te i Sb, która w trakcie dalszej redukcji formuje stechiometryczny stop. Stąd obecność struktur warstwowych (o średniej grubości pojedynczych warstw rzędu dziesiątek nanometrów), widocznych szczególnie w próbce redukowanej w wyższej temperaturze. Warstwy te są ze sobą połączone i tworzą ciągłą ścieżkę pomiędzy ziarnami o regularnym kształcie. Taka struktura jest zgodna z koncepcją dobrego materiału termoelektrycznego opisaną m.in. przez Zhao i współpracowników [59] jako kompozyt składający się ze struktur nano- i mikrometrycznych. Przewiduje się wówczas, że nośniki ładunku elektrycznego będą wybierać ścieżkę złożoną z większych ziaren o mniejszym oporze (mniej granic międzyziarnowych), zaś fonony będą rozpraszane na licznych, mniejszych ziarnach i granicach ziaren, tak jak to przedstawiono schematycznie na Rys.20. W przypadku wytworzonych przeze mnie materiałów ścieżka dla transportu elektronów tworzona jest przez połączone ze sobą warstwy stopu Bi-Sb-Te, które na skutek obecności licznych granic między warstwami mogą mieć niższą przewodność elektryczną niż ten sam materiał w postaci mikrometrycznych ziaren, ale jednocześnie są w stanie skutecznie rozpraszać fonony, obniżając tym samym przewodność cieplną. Podobnie, na obniżenie przewodności cieplnej wpływa dodatkowo sąsiedztwo licznych nanometrycznych ziaren wypełniających przestrzeń między warstwami. Mimo, że w literaturze można znaleźć sposoby wytwarzania struktur warstwowych (np. mechaniczne mielenie połączone z prasowaniem na gorąco [60]), to jednak w przeciwieństwie do opisywanej przeze mnie metody redukcji stopionych reagentów tlenkowych wymagają one stosowania droższych, metalicznych substratów o wysokiej czystości i prowadzą do uzyskania jednorodnych, a nie kompozytowych struktur.



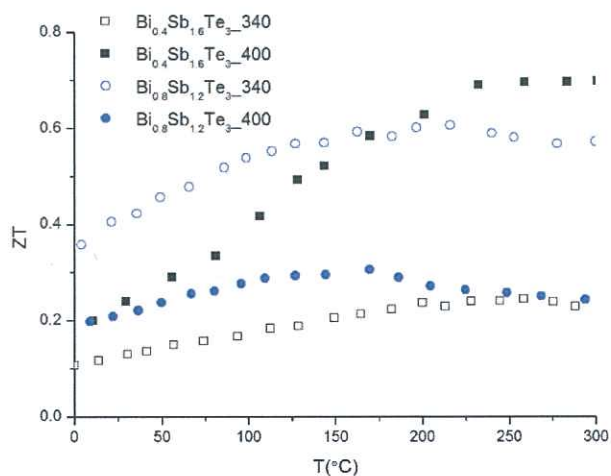
Rys.20: Przewidywane ścieżki transportu nośników ładunku i fononów w kompozytach nano-mikrostrukturalnych [59].

Na podstawie pomiarów przewodności elektrycznej wytworzonych związków [H7] stwierdzono, że zgodnie z oczekiwaniem redukcja w wyższej temperaturze (400°C) podnosi przewodność elektryczną próbki $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (materiał lepiej zredukowany, więcej struktur warstwowych), zaś nie daje analogicznego efektu w przypadku związku $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$. Jako, że wyjaśnienie tego zjawiska jest bardzo złożone, bo wpływ na niego mają różne, często przeciwstawne zjawiska, postawiono kilka hipotez. W ogólności przewodność elektryczna powinna być wprost proporcjonalna do koncentracji nośników ładunku i ich ruchliwości. Koncentracja z kolei wzrasta znacząco wraz temperaturą dzięki obecności tzw. defektów antypołożeniowych (ang. „*anti-site defects*”). Fan i współpracownicy stwierdzili [43], że w przypadku związków Bi-Te-Sb w trakcie redukcji w wyższej temperaturze następuje parowanie atomowego telluru i generowanie wakansów w sieci, które mogą być następnie obsadzone przez atomy bizmutu i antymonu. W rezultacie zwiększa się koncentracja dziur w układzie i wzrasta przewodność elektryczna. Z drugiej strony ruchliwość jest głównie regulowana przez rozmiar ziaren i ilość granic międzyziarnowych (im większe ziarno, tym większej ruchliwości i przewodności elektrycznej się spodziewamy). Kolejnym istotnym zjawiskiem jest parowanie metalicznego bizmutu i telluru, prowadzące do tworzenia się nanometrycznych porów w strukturze (jak przedstawiono na

Rys.19 po lewej)). Pory te mogą obniżać ruchliwość nośników ładunku, co w przypadku opisywanych przeze mnie próbek koreluje się z obniżoną gęstością próbek $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ po redukcji w wyższej temperaturze, dla której zaobserwowano spadek przewodności elektrycznej.

Z kolei analiza współczynnika Seebecka w funkcji temperatury dla wytworzonych związków wskazuje, że są one półprzewodnikami typu p, a wartość współczynnika Seebecka jest wyższa w przypadku prowadzenia redukcji w niższej temperaturze, co jest zgodne z przypuszczeniami teoretycznymi i doniesieniami literaturowymi [61].

Ostatecznie ZT wykreślone w funkcji temperatury z uwzględnieniem zmierzonych wartości σ i S oraz



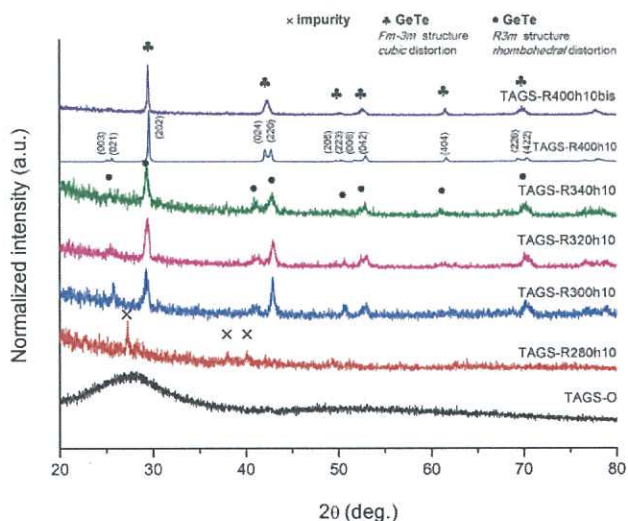
Rys.21: Parametr dobroci termoelektrycznej ZT w funkcji temperatury dla związków Bi-Te-Sb po redukcji w wodorze w temp. 340 i 400 °C [H7].

przy założeniu stałej wartości składowej sieciowej przewodności cieplnej przedstawiono na Rys.21. Stwierdzono, że do pracy w temperaturach do 175°C najlepsze właściwości termoelektryczne prezentuje związek $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ redukowany w temp. 340°C, zaś w temperaturach wyższych korzystne jest stosowanie związku $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ redukowanego w 400°C, dla którego odnotowano ZT równe 0.7 w temperaturze 300°C. Mimo, że nie udało się przekroczyć wartości ZT równej 1 dla żadnej z próbek, stwierdzono, że uzyskane wyniki są bardzo perspektywiczne i istnieje możliwość regulowania ostatecznych parametrów termoelektrycznych materiałów wytwarzanych metodą redukcji stopionych tlenków m.in. za

pomocą odpowiednio dobranej stechiometrii materiału startowego, kontroli porowatości, jak również temperatury i czasu redukcji.

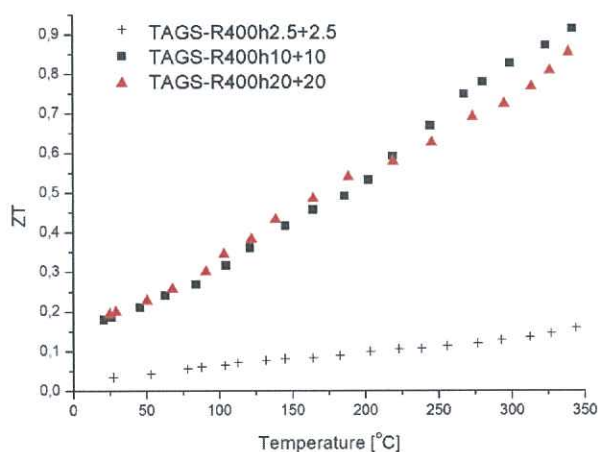
Obserwacje te skłoniły do podjęcia próby zastosowania metody redukcji stopionych reagentów tlenkowych do wytworzenia czteroskładnikowych materiałów termoelektrycznych z grupy Te-Ag-Ge-Sb (potocznie zwane TAGS). Wyniki prowadzonych prac opisano m.in. w publikacjach [H8] i [H9] z cyklu habilitacyjnego. W eksperymencie tym wytworzono układ $38.2\text{GeO}_2\text{-}51.7\text{TeO}_2\text{-}6.72\text{AgNO}_3\text{-}3.38\text{Sb}_2\text{O}_3$, który zgodnie z literaturą można określić jako $(\text{GeTe})_{0.85}(\text{AgSbTe}_2)_{0.15}$ (dalej TAGS85). Materiał ten był redukowany przez 10h w różnych temperaturach (od 280 do 400°C) oraz w temp. 400°C w różnym czasie (2.5+2.5h, 10+10h, 20+20h). W publikacji [H8] z cyklu habilitacyjnego stwierdzono, że nawet warunki prasowania (ciśnienie i atmosfera) mają istotny wpływ na właściwości strukturalne i termoelektryczne tych związków. Na podstawie analizy dyfrakcyjnej (Rys.22) zaobserwowano, że tylko próbki redukowane w 400°C są w pełni skryształizowane. Ponadto widać, że prasowanie proszku po redukcji pod ciśnieniem 60 MPa w temperaturze pokojowej i atmosferze argonu prowadzi do uzyskania głównie rombowej fazy GeTe o grupie przestrzennej $R3m$, zaś ten sam proszek, ale sprasowany po redukcji pod ciśnieniem 500 MPa w temperaturze 180°C w atmosferze wodoru zawiera tylko regularną fazę GeTe o grupie przestrzennej $Fm\text{-}3m$. Podobny efekt zmiany struktury krystalicznej zaobserwowano pod wpływem różnego czasu trwania redukcji w temp. 400°C. W dyfraktogramie proszku TAGS85 sprasowanego w temp. pokojowej pod ciśnieniem 60 MPa i redukowanego dwukrotnie przez 2.5h zaobserwowano refleksy, które można przyporządkować regularnej fazie GeTe oraz niewielkiej ilości dodatkowej fazy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Z kolei dwukrotna redukcja przez 10h lub 20h powoduje, że jedyną fazą możliwą do zidentyfikowania w materiale jest GeTe o strukturze rombowej.

Analiza SEM i EDX wytworzonych próbek objętościowych [H4] potwierdzają, że po dwukrotnej redukcji w temp. 400°C przez 10h uzyskuje się materiał składający się z mikrometrycznych ziaren o stechiometrii $\text{Ge}_{0.39}\text{Te}_{0.50}\text{Ag}_{0.045}\text{Sb}_{0.065}$ zbliżonej do oczekiwanej oraz nieco wzbogacony w srebro na granicach ziaren.



Rys.22: Porównanie dyfraktogramów proszków TAGS85 po redukcji w różnych temperaturach i w różnym czasie [H8].

Jest to najprawdopodobniej skutek łatwiejszej niż w przypadku pozostałych kationów redukcji jonów Ag^+ oraz ich dyfuzji do obszaru granic międzyziarnowych. Materiał ten prezentuje również najlepsze właściwości termoelektryczne spośród wszystkich wytworzonych próbek. Wynika to z wysokiej wartości przewodności elektrycznej (powyżej $4 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ w temperaturze 340°C) jak i z wysokiego współczynnika Seebecka (ok. 200 $\mu\text{V/K}$ w temp. 340°C), co przy założeniu niezmienności składowej sieciowej przewodności cieplnej daje ZT równe 0,9 w temperaturze 340°C. Podobną charakterystykę ZT w funkcji temperatury uzyskano dla materiału redukowanego dwa razy przez 20h, ale brak poprawy parametrów termoelektrycznych (Rys.23) mimo dwukrotnie większego kosztu procesu redukcji (czas, energia), wyklucza sens stosowania tej procedury. Wydłużenie czasu redukcji powoduje zwiększenie rozmiaru ziaren, ale i większą separację faz, co w rezultacie obniża przewodność elektryczną [H9]. Z drugiej strony wzrost ziaren obniża współczynnik rozpraszania δ w wyrażeniu na współczynnik Seebecka dla półprzewodników typu p [42]: $S = k_B / e (\delta + C - \ln(n))$, gdzie k_B – stała Boltzmanna, δ – współczynnik związany z rozpraszaniem, e – ładunek elektronu, C – stała, n – koncentracja nośników ładunku, jednocześnie powodując również zmniejszenie koncentracji nośników n [61] i w konsekwencji wzrost współczynnika Seebecka. Ostatecznie obserwujemy dwa przeciwstawne zjawiska, które powodują, że mimo podwojenia czasu redukcji próbek, nie ma zmiany wartości parametru dobroci termoelektrycznej. Warto również zaznaczyć, że dla wszystkich przebadanych materiałów z serii TAGS85 parametr dobroci termoelektrycznej ZT rośnie w funkcji temperatury i w badanym zakresie temperatur nie osiąga swojego maksimum. Pozwala to przypuszczać, że w temperaturach wyższych badane materiały mogłyby mieć jeszcze lepsze parametry termoelektryczne.



Rys.23: Parametr dobroci termoelektrycznej ZT w funkcji temperatury dla związków TAGS85 po dwukrotnej redukcji w wodrze w temp. 400 °C w różnym czasie [H9].

W celu podsumowania wyników badań nad właściwościami materiałów termoelektrycznych wytwarzanych metodą stopionych reagentów tlenkowych w układach: dwuskładnikowych (Bi-Te), trójskładnikowych (Bi-Sb-Te) i czteroskładnikowych (Te-Ag-Ge-Sb) dokonano zbiorczego zestawienia

wybranych wyników uzyskanych w temperaturze bliskiej pokojowej (35°C) i przedstawiono je w Tabeli 2 [H9].

Materiał	Warunki redukcji	Przewodność elektryczna σ (Scm ⁻¹)	Współcz. Seebecka α (μ VK ⁻¹)	Całkowita przewodność cieplna κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Elektronowa przewodność cieplna κ_e (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Sieciowa przewodność cieplna κ_i (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Parametr dobroci termoelektrycznej ZT
Bi ₂ Te ₄ O _x	400°C, 10h	380	-153	1.4	0.28	1.12	0.20
Bi ₂ Te ₃ O _x	340°C, 10h	52	166	0.58	0.04	0.54	0.08
Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃ O _x	400°C, 10h	720	92	0.83	0.53	0.3	0.23
Bi _{0.8} Sb _{1.2} Te ₃ O _x	340°C, 10h	580	132	0.80	0.43	0.37	0.38
(GeTe) _{0.85} (AgSbTe ₂) _{0.15}	400°C, 2.5h	141	51	0.78	0.10	0.68	0.015
(GeTe) _{0.85} (AgSbTe ₂) _{0.15}	400°C, 10h	405	38	1.11	0.29	0.82	0.016
(GeTe) _{0.85} (AgSbTe ₂) _{0.15}	400°C, 10h+10h	227	160	1.05	0.17	0.88	0.17

Tab.2: Właściwości termoelektryczne związków z grup Bi-Te, Bi-Sb-Te oraz Te-Ag-Ge-Sb zmierzone w temp. 35°C [H9].

Stwierdzono, że do zastosowań niskotemperaturowych (okolicie temperatury pokojowej) najlepsze właściwości posiada związek Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te₃O_x redukowany przez 10h w temp. 340°C (ZT równe ok. 0.4), natomiast do pracy w wyższych temperaturach zdecydowanie lepiej nadaje się związek (GeTe)_{0.85}(AgSbTe₂)_{0.15} redukowany dwukrotnie przez 10h w temperaturze 400°C (ZT równe 0.9 w temp. 340°C). Wykazano również, że metoda redukcji stopionych tlenków pozwala w szerokim zakresie kontrolować skład, strukturę i w rezultacie właściwości termoelektryczne produktów. Największy wpływ na wskazane parametry mają temperatura topienia mieszaniny substratów tlenkowych, warunki obróbki mechanicznej proszków (stopień rozdrobnienia, ciśnienie, temperatura i atmosfera prasowania) oraz czas i temperatura redukcji w wodorze. Prace w tym temacie są nadal kontynuowane przez mój zespół. Oprócz artykułów zgłoszonych przeze mnie do oceny dzieła habilitacyjnego powstały również dodatkowe publikacje z listy JCR, w których zbadaliśmy wpływ dodatku różnych form węgla do struktury Bi₂Te₃ na parametry termoelektryczne tego związku [A14], jak również opisaliśmy właściwości związku Cs-Bi-Te wytworzonego metodą redukcji reagentów tlenkowych [A13].

C.3. Podsumowanie najważniejszych wniosków

Na podstawie badań opisanych w publikacjach [H1]-[H9] z cyklu habilitacyjnego wyciągnęłam następujące wnioski naukowe:

- Modyfikacja komercyjnych anod Ni-YSZ poprzez materiały aktywne katalityczne wpływa na wewnętrzny proces reformingu biogazu w tlenkowym ogniwie paliwowym oraz zwiększa odporność na osadzanie węgla we wnętrzu anody [H1],[H3].
- Na skutek osadzania się węgla na anodzie ogniwa bez warstwy katalitycznej zmniejsza się aktywna powierzchnia niklu, przez co ograniczony zostaje przebieg reakcji reformingu oraz zmniejsza się tempo osadzania węgla w czasie [H4].
- Ze względu na umiejętność magazynowania dużej ilości tlenu w strukturze związków tlenku ceru w połączeniu z wysoką ruchliwością jonów materiały te osadzone w postaci warstw anodowych wspomagają proces usuwania węgla powstającego w trakcie utleniania węglowodorów i tym samym poprawiają długoterminową stabilność ogniwa bezpośrednio zasilanego biogazem [H1],[H3].
- Metoda wytwarzania pozornie tych samych materiałów ma bardzo istotny wpływ na ich finalny skład oraz właściwości strukturalne, elektryczne i katalityczne (na przykładzie YSTF).

Na granicach ziaren materiału YSTF wytwarzanego zmodyfikowaną metodą syntezy z prekursorów polimerowych osadza się tlenek żelaza blokujący rozrost ziaren [H2].

- Metoda strącania w odwróconej mikroemulsji pozwoli uzyskać nanokrystaliczne, jednofazowe związki tlenku ceru z domieszkami w postaci lantanowców (La, Pr, Nd, Sm, Gd) oraz wybranych metali przejściowych (Cu, Co, Fe, Ni, Mn) w szerokim zakresie stopnia domieszkowania. Nanostrukturyzacja podnosi granicę rozpuszczalności tych domieszek w tlenku ceru [H3].
- Współdomieszkowanie kobaltom ogranicza wysokotemperaturowy rozrost ziaren tlenku ceru domieszkowanego miedzią [H3].
- Prowadzenie za pomocą FTIR ciągłej w czasie analizy składu mieszanki wylotowej z ogniwa bezpośrednio zasilanego biogazem w połączeniu z pomiarami elektrycznych parametrów pracy tego ogniwa pozwala kompleksowo analizować proces wewnętrznego reformingu biogazu [H3],[H4].
- Nierównowagowa analiza chemiczna prowadzona w oparciu o badania składu gazów wylotowych z ogniwa pozwala określić kierunek poszczególnych reakcji wewnętrznego reformingu biogazu w SOFC oraz stwierdzić, która jest dominująca i która przede wszystkim odpowiada za osadzanie węgla w ogniwie [H4].
- Za osadzanie węgla w referencyjnym ogniwie bez dodatkowej warstwy katalitycznej odpowiada przede wszystkim reakcja pirolizy metanu [H4].
- Wysokotemperaturowa redukcja w wodorze szkielec tlenkowych zawierających pierwiastki o niskiej energii wiązania kation-tlen, takich jak Bi, Sb, Te, Ge, Ag, Pb, Sn, Na, In i Co prowadzi do formowania powierzchniowej warstwy zawierającej ziarna zredukowanego metalu w amorficznej matrycy szkła. Na powierzchni tej warstwy mogą formować się dodatkowo aglomeraty metalu [H5].
- Nieporządek strukturalny oraz zwiększenie względnego udziału SiO_2 w sieci po procesie redukcji szkła tlenkowego zapobiega mięknięciu wnętrza tego szkła, a formowanie metalicznych granul na powierzchni i w przypowierzchniowej warstwie osnowy szklanej wywołuje obniżenie modułu Younga w tych obszarach do wartości charakterystycznej dla metalu podlegającego redukcji [H5].
- Dzięki zastosowaniu metody redukcji stopionych reagentów tlenkowych możliwe jest wytworzenie wieloskładnikowych materiałów termoelektrycznych zawierających pierwiastki o niskiej energii wiązania kation-tlen, takich jak Bi, Sb, Te, Ge, Ag, Pb, Sn, Na, In i Co [H6],[H7],[H8],[H9].
- Metoda redukcji stopionych tlenków pozwala w szerokim zakresie kontrolować skład, strukturę i w rezultacie właściwości termoelektryczne produktów. Możliwe jest tworzenie zarówno struktur warstwowych, jak również w postaci kompozytów o różnej gradacji ziaren [H6],[H7],[H8],[H9].
- Warunki redukcji stopionych tlenków wpływają na rodzaj dominujących nośników ładunku w wytworzonym materiale termoelektrycznym [H6],[H9].
- Największy wpływ na parametry termoelektryczne materiałów wytwarzanych metodą redukcji stopionych tlenków mają: temperatura topienia mieszaniny substratów tlenkowych, warunki obróbki mechanicznej proszków (stopień rozdrobnienia, ciśnienie, temperatura i atmosfera prasowania) oraz czas i temperatura redukcji w wodorze [H6],[H7],[H8],[H9].

C.4. Podsumowanie najważniejszych osiągnięć z dorobku habilitacyjnego oraz dalsze plany badawcze

Opisane przeze mnie prace w tematyce tlenkowych materiałów funkcjonalnych do ogniw paliwowych potwierdzają, że za pomocą prostej, aczkolwiek rzadko opisywanej (tylko w odniesieniu do innych paliw) metody osadzania odpowiednich warstw bezpośrednio na podłożu anodowym można istotnie wpływać na parametry wewnętrznego reformingu biogazu w SOFC. Na przykładzie badań tytanianu strontu domieszkowanego itrem i żelazem (YSTF) wykazałam, że parametry te znacząco zależą również od metody wytwarzania pozornie tych samych materiałów, gdyż wpływa ona na finalny skład oraz właściwości strukturalne, elektryczne i katalityczne tych związków. Udowodniłam również, że związki na bazie tlenku ceru są bardzo perspektywicznymi katalizatorami wewnętrznego reformingu biogazu, jednakże konieczny jest dobór odpowiedniego rodzaju i ilości domieszki w celu optymalizacji ich struktury i stabilności chemicznej. Ponadto ważny wkład badawczy do istniejącego stanu wiedzy stanowi stworzenie przez nadzorowany przeze mnie zespół nowatorskiego narzędzia do kompleksowej analizy dynamicznego procesu reformingu wewnętrznego biogazu w oparciu o badania elektryczne oraz analizę składu gazów wylotowych z ogniwa. Na tej podstawie prowadzone są m.in. obliczenia parametrów reformingu, ilorazów reakcji oraz współczynników aktywności węgla w czasie. Narzędzie to może być dowolnie rozwijane i dostosowywane do badania reformingu wewnętrznego innych paliw oraz w celu analizy wpływu zanieczyszczeń obecnych w paliwie, np. związków siarki. W oparciu o wskazaną metodę realizowane będą m.in. dalsze prace badawcze przewidziane w kierowanym przeze mnie projekcie pt. „Anodowe materiały katalityczne dla tlenkowych ogniw paliwowych bezpośrednio zasilanych biogazem (DIR-SOFCs)” (nr 2017/26/D/ST8/00822). Założonym celem naukowym jest synteza i zbadanie właściwości nanokrystalicznych związków tlenku ceru domieszkowanego pierwiastkami z grupy metali przejściowych (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) oraz pierwiastków ziem rzadkich (Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd). Materiały te będą osadzać w postaci anodowych warstw katalitycznych wspomagających wewnętrzny reforming biogazu na ogniwach otrzymanych w ramach współpracy z grupą prof. Sea-Fue Wang z National Taipei University of Technology w Tajwanie. Na podstawie wyników uzyskanych dla warstw katalitycznych wyłoniony zostanie najlepszy materiał, z którego stworzony zostanie kompozyt z tlenkiem niklu, a następnie zastosowany będzie on jako anoda alternatywna dla Ni-YSZ. Parametry pracy ogniwa z nową anodą przebadane zostaną w warunkach bezpośredniego zasilania biogazem syntetycznym oraz zanieczyszczonym siarkowodorem (H_2S). Metody badań elektrycznych ogniw w warunkach zatruwania anody związkami siarki uczyć się będą podczas zaplanowanego jeszcze na ten rok stażu naukowego w instytucie naukowym CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas) w Madrycie (Hiszpania) pod nadzorem merytorycznym prof. Araceli Fuerte Ruiz.

Ponadto doświadczenie zdobyte w zakresie badań materiałów katalitycznych do wewnętrznego reformingu biogazu, w tym metody analizy składu gazów z zastosowaniem FTIR, jest przeze mnie wykorzystywane w innym projekcie badawczym, gdzie współpracując z prof. dr hab. inż. Piotrem Jasińskim z Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej oraz z prof. Sea-Fue Wang z National Taipei University of Technology w Tajwanie realizuję projekt w ramach Polsko-Tajwańskiej Współpracy Badawczej finansowany przez NCBiR i Ministerstwo Nauki i Technologii w Tajpej (MOST): PL-TW/V/4/2018 o temacie „Materiały do bezpośredniej konwersji energii elektrycznej na węglowodory”. Celem projektu jest poszukiwanie m.in. tlenkowych materiałów katalitycznych wspomagających proces tworzenia metanu w bezpośredniej ko-elektrolizie wody i dwutlenku węgla. Jednocześnie we współpracy z dr inż. Jakubem Karczewskim prowadzę badania długoterminowej stabilności tlenkowych elektrolizerów (ang. *Solid Oxide Electrolyser Cell*, SOEC) oraz wpływu alternatywnych, tlenkowych elektrod paliwowych na tą stabilność w ramach projektu badawczego

SONATA finansowanego przez NCN pt. „Nowe elektrody paliwowe dla tlenkowych elektrolizerów wykorzystywanych do produkcji gazu syntezowego”.

Z kolei wytworzenie i zbadanie znanych materiałów termoelektrycznych, ale za pomocą taniej (niska cena substratów, brak drogiej, specjalistycznej aparatury do syntezy), szybkiej i umożliwiającej regulowanie parametrów powstałych produktów metody redukcji stopionych reagentów tlenkowych stanowi nowatorski wkład do istniejącego stanu wiedzy na temat materiałów funkcjonalnych do urządzeń termoelektrycznych. Na podstawie otrzymanych wyników badań wyciągnęłam wnioski dotyczące metod optymalizacji stosowanej metody i kierunku dalszych badań po to, by uzyskiwane produkty były konkurencyjne, a nawet lepsze od tych otrzymywanych za pomocą drogich i czasochłonnych technik opisywanych w literaturze. Dalsze prace w tym temacie są nadal prowadzone i stanowią podstawę realizowanego przeze mnie we współpracy z prof. dr hab. inż. Bogusławem Kuszem projektu badawczego pt. „Zbadanie procesu redukcji w wodorze wieloskładnikowych materiałów tlenkowych oraz synteza materiałów termoelektrycznych w drodze redukcji materiałów tlenkowych” (nr 2016/21/B/ST8/03193) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Celem naukowym projektu jest zbadanie zależności szybkości i energii aktywacji procesu redukcji wieloskładnikowych układów tlenkowych typu Bi-Te-O, Bi-Sb-Te-O oraz Pb-Te-O w oparciu o pomiary termogravimetryczne (TG), temperaturowo programowaną redukcję (TPR), wysokotemperaturową dyfraktometrię rentgenowską (HT-XRD), spektroskopię fotoelektronów (XPS) oraz modelowanie matematyczne. Zrozumienie i opisanie tego procesu pozwoli zoptymalizować warunki preparatyki w celu otrzymania oczekiwanych struktur materiałów termoelektrycznych (np. z nanowytrąceniami, warstwowych, kompozytowych). W dalszej kolejności planowane jest poszukiwanie nowych materiałów termoelektrycznych wytworzonych metodą redukcji reagentów tlenkowych zawierających pierwiastki o niskiej energii wiązania kation-tlen, np. Bi, Sb, Te, Ge, Ag, Sn, Se, Co, Cs, K, Na. W celu realizacji przyjętych założeń nawiązano współpracę z dr hab. inż. Ewą Drożdż z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, która prowadzi dla nas pomiary TPR wytwarzanych układów tlenkowych oraz z zespołem prof. dr hab. inż. Krzysztofa Wojciechowskiego z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, który syntezuje dla nas referencyjne próbki o zwiększonej gęstości za pomocą techniki aktywowanego polem elektrycznym spiekania proszków (ang. *Field Assisted Sintering Technique*, FAST) oraz prowadzi badania przewodności cieplnej naszych materiałów w zakresie wysokich temperatur.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

A. Okres przed uzyskaniem stopnia doktora

Moja praca naukowa przed uzyskaniem stopnia doktora skoncentrowana była na znalezieniu i scharakteryzowaniu nowych materiałów kompozytowych do zastosowań jako anoda lub jako warstwa funkcjonalna na anodzie lub między anodą a elektrolitem w tlenkowych ogniwach paliwowych. Za swoje największe osiągnięcia w tej dziedzinie uważam opracowanie taniej i powtarzalnej metody wytwarzania kompozytów tytanianu strontu domieszkowanego niobem z wybranymi tlenkami przewodzącymi jonowo (YSZ, CeO_2) oraz opis właściwości strukturalnych, mechanicznych i transportowych tych związków [A3], [A7]. Wykazałam, że zastosowanie kompozytu $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ -YSZ jako anody prowadzi do poprawy parametrów pracy tlenkowego ogniwa paliwowego w stosunku do ogniwa z anodą jednofazową $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$ [A3], [A4] i ogranicza problem delaminacji anody kompozytowej z powierzchni elektrolitu dzięki lepszemu dopasowaniu mechanicznemu między tymi komponentami ogniwa [A7]. Udowodniłam również, że nasączenie katalizatorami procesu

elektrochemicznego utleniania wodoru (np. niklem) może prowadzić do dalszej poprawy parametrów pracy ogniwa paliwowego, czyniąc ten materiał atrakcyjną alternatywą dla komercyjnie stosowanej anody w postaci cermetu niklowego (Ni-YSZ) w przypadku ogniw zasilanych wodorem [A4].

Prowadzone prace badawcze nad ogniwami paliwowymi zaowocowały przygotowaniem łącznie 8 artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR. Wśród nich za jeden z najważniejszych uważam artykuł na temat wpływu niestechiometrii na właściwości strukturalne i elektryczne domieszkowanego donorowo tytanianu strontu [A5], w którym podjęto polemikę z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi zespołów chińskich. W konsekwencji, w oparciu o chemię defektów oraz termodynamikę tworzenia defektów punktowych, uporządkowano podejście do problemu niestechiometrii w podsięci Sr lub Ti w tytanianie strontu. Z kolei problematyka wytwarzania, badania i stosowania materiałów kompozytowych w ogniwach SOFC była przedmiotem kierowanego przeze mnie projektu badawczego Preludium finansowanego przez NCN pt. „Kompozyty o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym do zastosowań w gradientowych tlenkowych ogniwach paliwowych” (2011/01/N/ST5/0557) i zaowocowała opublikowaniem 3 artykułów naukowych w czasopismach z listy JCR [A3],[A4],[A7]. W pracy [A7] wykazano, że pomiędzy domieszkowanym donorowo tytanianem strontu (proponowanym jako anoda dla ogniw SOFC), a materiałem elektrolitowym YSZ w warunkach pracy ogniwa (wysoka temperatura, atmosfera redukcyjna) zachodzi niepożądana dyfuzja Sr, Zr oraz Ti. Prowadzi to do tworzenia się nowych związków (np. SrZrO_3) o niekorzystnych właściwościach elektrycznych (niska przewodność jonowa) odkładających się na granicy anoda-elektrolit. Ich obecność z kolei powoduje obniżenie wydajności pracy ogniwa. Publikacja ta stanowiła pierwszą kompleksową analizę zjawisk zachodzących między nowym potencjalnym materiałem anodowym i komercyjnym elektrolitem YSZ.

Prace badawcze przed uzyskaniem stopnia doktora prowadziłam pod opieką merytoryczną prof. dr hab. inż. Bogusława Kusza, prof. zw. PG oraz w ścisłej współpracy z prof. dr hab. inż. Marią Gazdą, prof. zw. PG z Katedry Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej i z prof. dr hab. inż. Piotrem Jasińskim z Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Ponadto analizę właściwości termicznych związków prowadziłam we współpracy z dr Esterą Hebanowską z Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, a pomiary właściwości elektrycznych z dr inż. Sebastianem Molinem z Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej.

B. Okres po uzyskaniu stopnia doktora

Od 01.06.2013 r. pracuję jako adiunkt na stanowisku naukowo-dydaktycznym w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Oprócz pracy naukowej w głównym nurcie badań opisanym w niniejszym autoreferacie, po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam badania zapoczątkowane już na etapie pracy magisterskiej i doktorskiej w zakresie perowskitowych materiałów anodowych do ogniw SOFC. Prace te były prowadzone we współpracy z prof. dr hab. inż. Bogusławem Kuszem, dr inż. Tadeuszem Miruszewskim (jeszcze na etapie przygotowywania przez niego rozprawy doktorskiej, jak również później po obronie) oraz dr inż. Jakubem Karczewskim. Zaowocowały one opublikowaniem łącznie 4 artykułów w czasopismach z listy JCR [A9],[A10],[A11],[A12]. Wykazano w nich wpływ ilości domieszek donorowych wprowadzanych do tytanianu strontu na właściwości strukturalne i elektryczne oraz określono optymalne stechiometrie tych związków do zastosowań anodowych w SOFC [A9]. Stwierdzono również, że synteza w wodrze zamiast powietrzu zwiększa rozpuszczalność zastosowanych domieszek w strukturze perowskitu [A9]. Ponadto opracowano nową, niskotemperaturową metodę syntezy domieszkowanego tytanianu strontu (zmodyfikowana metoda syntezy z prekursorów polimerowych), pozwalającą uzyskiwać produkty o rozmiarze ziaren rzędu nanometrów [A11]. Za jej pomocą z sukcesem wytworzono serię

próbek $(Y,Sr)(Ti,Fe)O_{3-\delta}$ o różnej zawartości żelaza (od 20 do 80%), jednakże tylko dla 20% Fe w strukturze uzyskano produkt jednofazowy [A12]. Pozostałe związki są kompozytami dwóch odrębnych faz perowskitowych typu $SrFeO_3$ oraz $SrTiO_3$ i charakteryzują się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym, spośród których $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ prezentuje najlepsze właściwości do zastosowań jako elektroda tlenowa do urządzeń elektrochemicznych (np. katoda w SOFC) [A12]. Sposób badania składowej jonowej przewodnictwa elektrycznego w mieszanych przewodnikach jonowo-elektronowych (na przykładzie modelowego perowskitu $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$) z wykorzystaniem tzw. metody Hebba-Wagnera zaprezentowano w publikacji [A10]. Wspomniana zmodyfikowana metoda syntezy z prekursorów polimerowych posłużyła później do wytworzenia nanokrystalicznego związku $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ testowanego jako potencjalny anodowy materiał katalityczny do wewnętrznego reformingu biogazu i opisanego w publikacji [H2] z cyklu habilitacyjnego.

Równolegle, współpracując z prof. dr hab. inż. Bogusławem Kuszem realizowałam projekt badawczy finansowany przez NCN pt. „Wpływ procesu krystalizacji na strukturę i właściwości elektryczne szkielek tlenkowych z grupy $(Pb,Bi)-(Si,Ge,P)-O$ ” (2012/05/B/ST3/02816), którego efektem było zbadanie wpływu wysokotemperaturowej redukcji w wodorze na właściwości strukturalne [H1] i elektryczne [A15] szkielek tlenkowych z grupy $Bi-Si-O$ oraz $Pb-Si-O$. Dzięki wiedzy i doświadczeniu w tym temacie od października 2016 r. w ramach podpisanej umowy o współpracę realizuję badania zlecone przez firmę Photonis France S.A.S., Avenue Roger Roncier, 19100 Brive B.P. 520, 19106 BRIVE Cedex France, polegające na określaniu właściwości strukturalnych i elektrycznych płytek mikrokanalikowych (ang. *Microchannel plate, MCP*) produkowanych przez tą firmę. Ponadto zjawisko wysokotemperaturowej redukcji substratów tlenkowych w wodorze jest przez nasz zespół wykorzystywane do syntezy materiałów termoelektrycznych, co zostało opisane w pracach [H6],[H7],[H8],[H9] z cyklu habilitacyjnego oraz w dwóch artykułach spoza tego cyklu [A13] i [A14]. Zbadano wpływ dodatku różnych form węgla do struktury Bi_2Te_3 na parametry termoelektryczne tego związku [A14], jak również opisano właściwości związku $Cs-Bi-Te$ wytworzonego metodą redukcji reagentów tlenkowych [A13]. W celu zrozumienia kinetyki procesu redukcji poszczególnych tlenków w zależności od rozmiaru początkowego ziaren, szybkości zmian temperatury i czasu trwania procesu przeprowadzono analizę termogravimetryczną połączoną z modelowaniem matematycznym procesu redukcji dla tlenku bizmutu [A16], a analogiczna analiza dla tlenku telluru i tlenku antymonu, jak również układów wieloskładnikowych zawierających te pierwiastki, jest obecnie prowadzona.

Podsumowując, moja aktywność naukowa po uzyskaniu stopnia doktora zaowocowała:

- opublikowaniem łącznie 17 artykułów w czasopismach z listy JCR (w tym 9 z cyklu habilitacyjnego i 8 spoza cyklu habilitacyjnego),
- opublikowaniem 21 artykułów recenzowanych w czasopismach i wydaniach monograficznych spoza listy JCR,
- wygłoszeniem 8 wykładów na konferencjach krajowych i 7 na konferencjach międzynarodowych,
- prezentacją 33 posterów na naukowych konferencjach krajowych i międzynarodowych,
- 3 zgłoszeniami patentowymi,
- pracą przy realizacji 5 krajowych projektów badawczych i 1 międzynarodowym,
- recenzowaniem 17 artykułów naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

W ramach działalności dydaktycznej pełniłam funkcję promotora 18 ukończonych prac inżynierskich i 9 prac magisterskich, zaś obecnie pełnię rolę promotora pomocniczego w jednym otwartym

przewodzie doktorskim. Ponadto wygłosiłam kilkanaście wykładów otwartych o charakterze popularyzatorskim, zorganizowałam oraz uczestniczyłam w licznych projektach i inicjatywach mających na celu propagowanie fizyki wśród odbiorców z różnych grup wiekowych (np. „Fizyka dla Smyka”, „Bałtycki Festiwal Nauki”, „Zdolni z Pomorza” itp.). Dodatkowo, jako członek zespołu fizyków, pracowników polskich uczelni, opracowałam polskojęzyczną wersję rozdziałów darmowego podręcznika pt. „Fizyka dla szkół wyższych” (University Physics) we współpracy z Rice University (USA) i Fundacją Katalyst Education, opublikowaną w ramach otwartych zasobów edukacyjnych.

Szczegółowy wykaz aktywności naukowo-badawczej przed i po uzyskaniu stopnia doktora, zawierający m.in. listę publikacji spoza cyklu habilitacyjnego, listę prezentowanych wykładów i posterów na konferencjach, zestawienie realizowanych projektów naukowych, opis współpracy krajowej i międzynarodowej oraz aktywności naukowej i popularyzatorskiej znajduje się w załącznikach nr 3 i 4 do niniejszego wniosku habilitacyjnego.

6. Dane bibliometryczne (na dzień 24.04.2019)

Liczba cytowań publikacji według bazy Web of Science:	170 (111 bez autocytowań)
Liczba cytowań publikacji według bazy Scopus:	180 (119 bez autocytowań)
Liczba cytowań publikacji według bazy Google Scholar:	224
Indeks Hirscha według bazy Web of Science:	8
Indeks Hirscha według bazy Scopus:	9
Indeks Hirscha według bazy Google Scholar:	9

7. Bibliografia

- [1] G. Ding, T. Gan, J. Yu, P. Li, X. Yao, N. Hou, L. Fan, Y. Zhao, Y. Li, Catal. Today 298 (2017) 250–25
- [2] B. Tjaden, M. Gandiglio, A. Lanzini, M. Santarelli, M. Järvinen, Energy Fuels 28 (2014) 4216–4232
- [3] C.H. Bartholomew, Applied Catalysis A: General 212 (2001) 17–60
- [4] D. Singh, E. Hernandez-Pacheco, P.N. Hutton, N. Patel et al., Journal of Power Sources 142 (2005) 194–199.
- [5] H. He, J.M. Hill, Applied Catalysis A: General 317 (2007) 284–292.
- [6] H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, et al., Journal of Catalysis 209 (2002) 365–384
- [7] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Science 301 (2003) 935–938.
- [8] K. Ahn, H.P. He, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Electrochem. Solid-State Letters 8 (2005) A414–A417
- [9] X. Lu, T.S. Pine, D.R. Mumm, J. Brouwer, Solid State Ionics 178 (2007) 1195–1199.
- [10] Q. Ma, F. Tietz, A. Leonide, E. Ivers-Tiffée, J. Power Sources 196 (2011) 7308–7312.
- [11] K.T. Lee, A. Manthiram, Solid State Ionics 178 (2007) 995
- [12] J.S. Yoon, M.Y. Yoon, Ch. Kwak, H.J. Park, S.M. Lee, K.H. Lee, H.J. Hwang, Mater. Sci. Eng. B 177 (2012) 151–156
- [13] J.M. Lee, J.W. Yun, Ceram. Int. 42 (2016) 8698–8705.
- [14] K.M. Dunst, J. Karczewski, T. Miruszewski, B. Kusz, M. Gazda, S. Molin, P. Jasinski, Solid State Ionics 251 (2013) 70–77
- [15] G.A. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. by D.M. Rowe (CRC Press,), 1995, 407
- [16] J.-C. Zheng, Front. Phys. China, 2008, 3(3): 269–279
- [17] G.A. Slack, Solid State Phys. 34 (1979) 1
- [18] J.W. Yun, S.P. Yoon, H.S. Kim, J. Han, S.W. Nam, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4356–4366
- [19] J. S. Patel, P. F. Jawlik, L. Wang, G.S. Jackson, A. Almansoori, J. Fuel Cell Sci. Technol 9(4), 041002-1-7
- [20] G. Bonura, C. Cannilla, F. Frusteri, Appl. Catal. B Environ. 121–122 (2012) 135–147
- [21] S.K. Kulshreshtha, R. Sasikala, N.M. Gupta, R.M. Iyer, Catal. Lett. 4 (1990) 129–138.
- [22] R. Sasikala, N.M. Gupta, S.K. Kulshreshtha, R.M. Iyer, J. Catal. 107 (2) (1987) 510–521
- [23] P. Lupetin, G. Gregori, J. Maier, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 10123–10126
- [24] T. Miruszewski, B. Bochentyn, J. Karczewski, M. Gazda, B. Kusz, Cent. Eur. J. Phys. 10 (5) (2012) 1202–1209
- [25] T. Miruszewski, P. Gdaniec, J. Karczewski, B. Bochentyn, K. Szaniawska, P. Kupracz, M. Przeźniak-Welenc, B. Kusz, Solid State Sci. 59 (2016) 1–6

- [26] F. Liu, G. Yang, H. Wang, Z. Chen, Y. Zhou, *Thermochim. Acta* 443 (2006) 212–216
- [27] Z.Z. Fang, H. Wang, V. Kumar, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 62 (2017) 110–117
- [28] Grgicak, C. M.; Green, R. G.; Giorgi, J. B., *J. Power Sources* 2008, 179 (1), 317–328
- [29] Orlyk, S. N.; Shashkova, T. K., *Kinet. Catal.* 2014, 55 (5), 599–610.
- [30] Jud E., Zhang Z., Sigle W., Gauckler L. J, *J Electroceram* 16, 2006, p.191-197.
- [31] Zimmer P., Tschöpe A., Birringer R., *Journal of Catalysis* 205, 2002, p.339-345.
- [32] J.C.M. Li, *Microstructure and properties of materials*, 1996, Science, <https://doi.org/10.1142/2882>
- [33] Petrucci, et al. *General Chemistry Principles & Modern Applications*. 9th ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2007
- [34] Jaworski Z, Zakrzewska B, Pianko-Oprych P., *Rev Chem Eng* 2017;33:217–35
- [35] Barroso Quiroga MM, Castro Luna AE, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007; 46:5265-5270
- [36] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, *NPG Asia Mater.* 2(4) 152–158 (2010)
- [37] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt, *Appl. Phys. Lett.* 94 102111 (2009)
- [38] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, *Science*. 320 (2008) 634–638
- [39] J. J. Ritter, P. Maruthamuthu, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4278–4280
- [40] Y. Q. Cao, X. B. Zhao, T. J. Zhu, X. B. Zhang, J. P. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 92, 2008, 143106
- [41] G.-H.H. Gil-Geun Lee, Dong-Youl Lee, *Met. Mater. Int.* 17 (2011) 245–250
- [42] X. Fan, F. Yang, Z. Rong, X. Cai, G. Li, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6817–6823
- [43] X. Fan, X. Cai, Z. Rong, F. Yang, G. Li, Z. Gan, *J. Alloys Compd.* 607 (2014) 91–98
- [44] G.-G. Lee, *Electron. Mater. Lett.* 6 (3) (2010) 123–127
- [45] G.-G. Lee, G.-H. Ha, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 43 (6) (2014) 1697–1702
- [46] B. Kusz, K. Trzebiatowski, *J. Non. Cryst. Solids.* 319 (2003) 257–262
- [47] B. Kusz, K. Trzebiatowski, M. Gazda, L. Murawski, *J. Non. Cryst. Solids.* 328 (2003) 137–145
- [48] B. Kusz, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 278–283
- [49] B. Kusz, *Solid State Commun.* 125 (2003) 623–627
- [50] B. Bochentyn, J. Karczewski, M. Gazda, B. Kusz, *Procedia Eng.* 98 (2014) 46–50
- [51] J. Gackowska, M. Gazda, K. Trzebiatowski, B. Kusz, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 4242–4245
- [52] B. Bochentyn, J. Karczewski, M. Gazda, B. Kusz, , *Procedia Eng.* 98 (2014) 51–55
- [53] T. Watanabe, K. Muratsubaki, Y. Benino, H. Saitoh, T. Komatsu, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 2427–2433
- [54] S. V Krasil, N.G. Gorashchenko, *Glas. Ceram* 69 (2012) 6–10
- [55] F.J. Balta Calleja, D.S. Sanditov, V.P. Privalko, *J. Mater. Sci.* 7 (2002) 4507–4516
- [56] B. Riscob, M. Shkir, V. Ganesh, N. Vijayan, K.K. Maurya, K. Kishan Rao, et al., *J. Alloys Compd.* 588 (2014) 242–247
- [57] T. Schröder, T. Rosenthal, N. Giesbrecht, M. Nentwig, S. Maier, H. Wang, et al., *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7722–7729
- [58] V.Dimitrov, T.Komatsu, *Journal of Solid State Chemistry* 163 (2002) 100-112
- [59] L.-D. Zhao, B.-P. Zhang, W.-S. Liu, J.-F. Li, *J. Appl. Phys.* 105 (023704) (2009)
- [60] H. Li, H. Jing, Y. Han, G.-Q. Lu, L. Xu, *Intermetallics* 43 (2013) 16-23
- [61] X. Fan, F. Yang, Z. Rong, X. Cai, G. Li, , *Ceram. Int.* 41 (2015) 6817-6823

8. Wykaz skrótów

DIR – *Direct Internal Reforming* – Bezpośredni reforming wewnętrzny

EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* – Mikroanaliza rentgenowska

FAST - *Field Assisted Sintering Technique* - Technika aktywowanego polem elektrycznym spiekania proszków

FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera

LAST – Materiał termoelektryczny Pb-Sb-Ag-Te

MAHP - *Microwave Activated Hot Pressing* - Prasowanie na gorąco aktywowane mikrofalami

MCP - *Microchannel plate* – Płytką mikrokanalikowa

MIEC - *Mixed Ionic-Electronic Conductor* - Mieszany przewodnik jonowo – elektronowy

MS - *Melt Spinning* - Technika szybkiego chłodzenia

NCN – Narodowe Centrum Nauki

OSC - *Oxygen Storage Capacity* - Zdolność magazynowania tlenu w strukturze
PGEC - *Phonon-glass/electron-crystal* - Szkło fononowe/kryształ elektronowy
RPS - *Resistance Pressing Sintering* - Oporowe prasowanie na gorąco
RWGS - *Reverse Water Gas Shift* - Reakcja konwersji gazu syntezowego
SEM – *Scanning Electron Microscopy* – Skaningowa mikroskopia elektronowa
SOEC - *Solid Oxide Electrolyser Cell* – Elektrolizer tlenkowy
SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell* – Tlenkowe ogniwo paliwowe
STNb – Tytanian strontu domieszkowany niobem $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_{3-\delta}$
TAGS – Materiał termoelektryczny Te-Ag-Ge-Sb
TEC - *Thermal Expansion Coefficient* - Współczynnik rozszerzalności termicznej
TG – *Thermogravimetry* - termograwimetria
TPB - *Triple Phase Boundary* - Granica trzech faz
TPR - *Temperature programmed reduction* – Temperaturowo programowana redukcja
XPS – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - Spektroskopia fotoelektronów
XRD – *X-Ray Diffraction* – Dyfraktometria rentgenowska
YSTF – Tytanian strontu domieszkowany itrem i żelazem $(\text{Y},\text{Sr})(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$
YSZ – *Yttria stabilized zirconia* – Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru
ZT – *Figure of merit* – Parametr dobroci termoelektrycznej

Beata Bochentyn